

181446

Проф. И. И. Котюков

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

181446

ТОМСК
1930

Библиотека

М.А. Усова



Губернаторскому
Михаилу Андреевичу
Усову
от аны

7. IX. 20. Москва

Мих. Романов.

И. И. КОТЮКОВ

Профессор Сибирского Технологического Института
им. Ф. Дзержинского
и Томского Государственного Университета

82/5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1948г



09

ИЗДАНИЕ I-е

181446

ИЗДАНИЕ

Студ. Научно-Медиц. Секции
Томского Гос. Университета

ТОМСК

1930 г.

541.1

ОКРИТ

Окрлит 15/х-29 г. № 1271

Тираж 3000 экземпляров

Заказ № 1715-30

Тип. «Красное Знамя»

Томск, Советская, 3



Предисловие.

Физико-химия представляет из себя конгломерат из нескольких дисциплин, каждая из которых работает как в собственной области, так и собственными методами. Область естествознания, подлежащая ведению физико-химии, может быть изучаема с нескольких точек зрения: кинетической, термодинамической, электростатической, квантовой и др. Благодаря успехам физики за последние двадцать лет в области рентгеновских лучей и теории квант физико-химия, как дисциплина, работающая физическими методами, начинает разделяться на две отдельных науки—собственно физико-химию и химическую физику. Основной журнал по физико-химии *Zeitschrift für physikalische Chemie* в самое недавнее время разделился на два отдела: *Abteilung A*, куда вошли термодинамика, электрохимия, кинетика и учение о свойствах—и *Abteilung B*—элементарные процессы и строение материи.

Это вызвано тем, что в последнее время появилась новая разновидность химиков, воспитанных на электродинамике и электростатике, в противовес прежним физико-химикам, работающим методами классической термодинамики.

Предлагаемое руководство посвящено физико-химии в узком смысле этого слова, т.-е. дисциплине, построенной на классической термодинамике и примыкающей ближе к химии, чем к физике (*Abteilung A*).

При современном развитии промышленности эти отделы имеют для техники неизмеримо большее значение, чем *Abteilung B*, не говоря уже о том, что этот материал с технической точки зрения использован чрезвычайно поверхностно и не полно.

Предлагаемый в данном руководстве материал представляет из себя конспективное изложение лекций, читанных автором в Томском Государственном Университете и Сибирском Технологическом Институте им. Ф. Дзержинского. Он подразделяется на теорию, упражнения и эксперименты.

При подборе теоретического материала были использованы последние издания следующих пособий:

- В. А. Кистяковский. Прикладная физическая химия.
- В. А. Кистяковский. Электрохимия.
- В. Я. Курбатов. Физико-химические теории.
- И. А. Каблуков. Основы физической химии.
- Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ.
- Н. А. Изгарышев. Электрохимия.
- Н. А. Изгарышев. Болезни металлов.

- В. В. Витторф. Учение о сплавах.
 Г. Г. Уразов. Трехкомпонентные системы.
 М. П. Дукельский. Метод остатка Шрейнемакерса.
 О. Д. Хвольсон. Курс физики.
 А. Брандт. Техническая термодинамика.
 А. Б. Млодзеевский. Термодинамика и правило фаз.

- H. S. Taylor. A treatise on physical chemistry.
 W. C. Lewis. A system of physical chemistry.
 E. W. Washburn. Principles of physical chemistry.
 J. R. Partington. Chemical Thermodynamics.
 G. N. Lewis & M. Randall. Thermodynamics and free Energy.
 L. J. Hudleston. Chemical affinity.
 J. Bryan. Thermodynamics.
 A. Findlay. Phase rule and its applications.
 D. A. Clibbens. The principles of the phase theory.
 W. C. Blasdale. Equilibria in saturated salt solutions.
 J. E. Teeple. The industrial development of Searles Lake brines.
 C. A. Kraus. The properties of electrically conducting systems.
 S. Young. Distillation principles and processes.
 C. N. Hinshelwood. Kinetics of chemical change.
 E. K. Rideal & H. S. Taylor. Catalysis in theory and practice.

Все вышедшие томы G. Bredig. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie.

W. Nernst. Theoretische Chemie.

W. Nernst. Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes.

K. Jellinek. Lehrbuch der physikalischen Chemie.

A. Eucken. Grundriss der physikalischen Chemie.

O. Sackur. Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik.

M. Plank. Thermodynamik.

A. Benrath. Physikalische Chemie.

R. Kremann. Theorie der binären Flüssigkeitsgemische.

H. Freundlich. Kapillarchemie.

G. Tamman. Kristallisieren und Schmelzen.

G. Tamman. Aggregatzustände.

J. Bornemann. Die binären Metalllegierungen.

H. Kauffmann. Die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften.

J. M. Kolthoff. Potentiometric titrations.

R. Müller. Elektrometrische Massanalyse и мн. др.

При изложении теоретического материала автор имел в виду отнюдь не всю систему физико-химии, а лишь наиболее трудные главы и преимущественно технически-важные моменты в связи с переживаемой нами эпохой, при чем изложение их дано в возможно элементарной, но все же достаточно глубоко-научной форме.

Надо заметить, что все термодинамические формулы столь тесно между собой связаны, что для их вывода можно было бы воспользоваться одним каким либо методом. Однако ясно, что для учебника

это было бы весьма не рационально. Посему в этом отношении в руководстве не проведено единообразия. Автор имел целью познакомиться занимающегося по возможности со всеми методами выводов термодинамических формул: бесконечно-малый сдвиг (стр. 291), ящик равновесия (стр. 298), круговой процесс (стр. 116), критерий Эйлера (стр. 381), максимальная работа (стр. 360) и проч.

Вся математика изложена особенно подробно, ибо начинающие химики усваивают ее с большим трудом. В этом отношении автор не боялся даже некоторых излишеств, имея в виду слабую математическую тренировку или даже полное ее отсутствие при прохождении элементарной физики и химии. Только под конец, когда опыт показывает, что студент начинает уже „верить“ интегрированию, последнее проводится без подробностей.

В силу тех-же причин количество эмпирических формул сокращено до минимума, а там где они приводятся, они сопровождаются тщательной мотивировкой, ибо опыт показывает, что начинающие не любят эмпирические формулы и относятся к ним скептически.

Что касается до обозначений, то автор намеренно старался не проводить и здесь единообразия с тем, чтобы формулы по внешнему виду вполне соответствовали подлинникам. Ради этого нет единообразия даже в терминологии. Конечно, всякий раз как термин, так и буква тщательно мотивируются со всех точек зрения.

Никаких цитат в тексте не приведено, ибо введением в литературу являются монографии, а не учебник. Да и кроме того начинающие редко имеют возможность читать оригиналы—если-же такой глубокий интерес и появился-бы то по автору и году соответствующую статью легко найти в Zentralblatt. Посему имена авторов приведены и в иностранной транскрипции по возможности с точным сохранением фонетики. Отсюда несколько необычные—„Хельмхольц“, „Хесс“, „Фан‘т Хофф“ и др.

Ради экономии места и во избежание возможного параллелизма весьма мало уделено внимания тем вопросам, которые проходятся в аналитической химии: элементарный закон действующих масс, произведение растворимости, индикаторы и проч. Кроме того весьма кратко изложены эксперименты, которые занимающийся проходит в лаборатории физико-химии, ибо там непременно есть специальное подробное руководство.

Особое внимание уделено в курсе задачам. Нет никакого сомнения в том, что физико-химию знает только тот, кто умеет вычислять, так что руководства без задач для студента имеют очень малое значение. При подборе и составлении задач были использованы следующие пособия:

- E. B. Prideaux. Problems in physical chemistry.
- E. W. Washburn. Principles of physical chemistry.
- R. Abegg & O. Sackur. Physikalisch-chemische Rechenaufgaben.
- F. Hüttig. Sammlung elektrochemischer Rechenaufgaben.
- G. Lewis & M. Randall. Thermodynamics.
- L. J. Hudleston. Chemical affinity.

Все задачи составлены по возможности с техническим уклоном и при том так, чтобы для их решения надо было только подобрать соответственную формулу и сделать правильную подстановку. Более сложных задач автор избегал, имея в виду крайнюю трудность физи-

ко-химических задач для начинающих. Более трудные задачи можно найти на русском языке в прекрасном сборнике Я. Пржеборовского. Введение в физическую и коллоидную химию.

Все задачи сопровождаются весьма подробными решениями, ибо опыт показал, что снабжать руководство задачами без решений нет смысла—они слишком трудны для начинающих. Если-же еще остается время для упражнений, то можно посоветовать проработать задачи в термодинамике Partington'a, тем более что там имеются только ответы.

Некоторым новшеством в педагогической литературе является также и исчерпывающее изложение экспериментальной методики. Введение этого отдела в учебник автор считает существенно необходимым, ибо практикум в физико-химической лаборатории до последнего времени давал занимающемуся очень мало. Это объясняется как ограниченными возможностями учебного плана, так и характером самих работ, весьма часто проделываемых студентом чисто механически. В конце концов химик, оканчивающий ВУЗ, не подозревает о таких обыденных вещах как платиновый термометр, манометр Мак-Леода, учет электроэнергии и проч. При подборе экспериментальных методов были использованы следующие пособия:

A. Stähler. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie.

K. Arndt. Physikalisch-chemische Technik.

W. Ostwald. Physiko-chemische Messungen.

J. Reilly, W. Rae & T. Wheeler. Physico-chemical methods,

и обширный материал оригинальных статей, главным образом, в Journal of the American Chemical Society. Чертежи почти исключительно взяты из оригиналов, при чем ради того-же приближения к подлинникам автор не стал прибегать к их схематизированию или упрощению, ибо если здесь что-либо покажется начинающему сложным, то без особого ущерба может быть опущено. Ради поощрения конструкторского момента приведены только такие установки, которые может осуществить сам экспериментатор—так что нет ни моторов, ни печей, ни насосов, получаемых обычно с фабрики.

Установки описаны чрезвычайно сжато, частью ради экономии места, частью потому, что автор надеется в этом отношении на помощь со стороны преподающего.

Что касается химической физики (Abteilung B), то для всестороннего знакомства с вопросами строения материи необходимо проработать соответственные главы в выходящей на русском языке книжке А. Эйкена. Основные начала физической химии в переводе и переработке виднейших русских физико-химиков проф. А. В. Раковского, А. И. Рабиновича и А. Н. Фрумкина. Между прочим ее последнее издание на немецком языке уже называется химической физикой.

Автор не намеревается также излагать и коллоидную химию, ибо в русской литературе имеется великолепное руководство проф. Н. П. Пескова. Коллоиды.

Теперь несколько слов непосредственно к студенчеству.

Физическая химия и в частности химическая термодинамика по мнению выдающихся авторитетов не только среди химиков, но и среди представителей других наук, является одним из самых труднейших предметов естествознания. Это объясняется преимущественно тем, что здесь приходится впервые знакомиться с конкретным при-

ложением т. наз. термодинамических функций—энтропии, свободной энергии, термодинамического потенциала, фугитивности, активности и др. „Энтропия“, по выражению Льюиса, является „пугалом“ для студентов как в англо-саксонских странах, так и в Германии. Не говоря уже о том, что трудности усложняются международной путаницей в терминологии, надо заметить, что конкретное представление о сущности и роли этих функций дается только с полным и длительным напряжением как мыслительного, так и волевого аппарата.

После первой проработки, чтобы это усвоить, необходимо об этом постоянно думать, постоянно иметь в виду, размышлять в свободное время, стараться приложить к операции, проделываемой в лаборатории, чаще беседовать об этом с руководителем и т. д. Вся беда в том, что сразу этот материал „понять“ невозможно. Гениальнейший маневр Клаузиуса (§ 51), беспримерный как в истории естествознания, так и пожалуй искусства, вызывает в начале только восхищение, растущее по мере усвоения материала. Блестящая по интуиции теорема Нернста (§ 157), проблема сильных электролитов и героический подход к ней Льюиса (§ 270 и следующие), хитроумный „ящик“ Фант Хоффа (§ 154) и многие другие моменты дают столь-же позитивное удовлетворение, сколь и эстетическое. Однако, как раз эти моменты усваиваются с неимоверным трудом и при преподавании вызывают бурю вопросов.

Посему совершенно необходимо весь материал прорабатывать повторно и чем большее количество раз, тем лучше, ибо полное усвоение дается лишь „с годами“. Занимающийся сам увидит, что при всякой повторной проработке термодинамические основы проясняются весьма заметно, а это и позволит достичь в конце-концов свободного владения материалом.

Будем надеяться, что совместными усилиями как преподающего, так и занимающегося мы добьемся этой конечной цели, и энтропия будет „пугать“ только зарубежное студенчество, но не наше.

Автор получил физико-химическое воспитание в стенах лаборатории коллоидной химии Воронежского Сельско-Хозяйственного Института под руководством профессора А. В. Думанского. Как зарождением интереса к физико-химии и в частности к термодинамике, так и направлением последующей доцентуры автор всецело обязан Антону Владимировичу Думанскому. Он просит глубокоуважаемого и дорогого Антона Владимировича принять сердечную благодарность и искреннюю признательность за все то неизменное сочувствие, отзывчивость и авторитетную помощь, которыми он так широко пользовался за семилетнее пребывание в Воронеже.

Автор считает своим долгом принести также благодарность в лице М. Я. Тернера коллективу рабочих и служащих типографии „Красное Знамя“ в Томске, с редкостным вниманием выполнившего весьма трудную работу по напечатанию сложной рукописи.

Опечатки.

Необходимо теперь-же, до пользования книгой, исправить следующие опечатки:

Стр.	Строка	Напечатано	Следует
6, 7	езде	U	и
12	15 сверху	см. ₂₁ ³	см. ³
14	12 сверху	очищаемый стекло толуол	очищаемый толуол
16	18 сверху	близким с сопротивлению	близким сопротив- лению
112	15 сверху	0CaCO	0CaO
114	23 снизу	четыре с фазы	четыре фазы
148	4 сверху	0,52	0,052
274	1 снизу	PnH_3	PnH_3^2
"	2 снизу	PnH_{32}	PnH_3
"	12 снизу	раб	Pab_3
323	1 сверху	стр.	стр. 316—321
323	12 снизу	задача 75	задача 15
332	2 сверху	v_2, v_4, v_6, v_8	v^2, v^4, v^6, v^8
414	11 сверху	$x = \frac{1}{W \cdot q}$	$x = \frac{L}{W \cdot q}$
"	12 сверху	где 1 —	где L —

Греческий алфавит.

Α α альфа

Β β бэта

Γ γ гамма

Δ δ дэльта

Ε ε эпсилён

Ζ ζ дзэта

Η η ита, эта

Θ θ тэта

Ι ι иота

Κ κ каппа

Λ λ лямбда

Μ μ ми

Ν ν ни

Ξ ξ кси

Ο ο омикрон

Π π пи

Ρ ρ ро

Σ σ,ς сигма

Τ τ тау

Υ υ ипсилён

Φ φ фи

Χ χ хи

Ψ ψ пси

Ω ω óмега.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	Стр.
Предисловие	III
Опечатки	VIII
Греческий алфавит	IX

Введение.

1. Что такое физико-химия	1
2. Задачи и цели физико-химии	—
3. Основные отделы физико-химии	—

Термодинамика.

4. Определение предмета	2
5. Предварительные понятия	—
6. Газовые законы	5
1. Уравнение Клапейрона	—
2. Формула Клаузиуса	—
3. Идеальный газ	7
4. Реальные газы	—
Задачи	9
7. Методы измерения температуры	12
1. Газовые термометры	—
2. Жидкостные термометры	14
3. Термометры сопротивления	15
4. Термоэлементы	17
8. Методы измерения давления	18
I. Абсолютные манометры	19
II. Дифференциальные манометры	21
III. Нулевые манометры	23
9. Измерение объемов	24
10. Маностаты	25
11. Три закона термодинамики	27
12. Первый закон	—
13. Математическая формулировка для всех тел	29
14. Вывод формулы для работы при изменении объема	—
15. Закон Джоуля	—
16. Первый закон для идеальных газов	30
17. Вывод $C_p - C_v = R$. Задача	31
18. Методы определения C_p	32
19. Изотермический процесс	35
20. Максимальная работа	—
Задачи	36
21. Адиабатический процесс	37
а) Соотношения между параметрами начального и конечного состояний	—
1. Параметры T и v	—
2. Параметры p и v	38
3. Параметры T и p	—

	Стр.
6) Работа при адиабатическом процессе	39
1. Изменение температуры	—
2. Изменение объема	—
3. Изменение давления	—
22. Величина C_p/C_v	40
Задачи	41
23. Изохорный процесс	42
Задачи	43
24. Изобарный процесс	—
Задачи	44
25. Эффект Джауля-Томсона	—
26. Вывод основной формулы	—
Задачи	48

Основные понятия термодинамики.

27. Тепловой эффект	49
28. Знак теплового эффекта	—
29. Тепловой эффект при постоянном объеме и при постоянном давлении	—
30. Зависимость Q от агрегатного состояния	50
31. Зависимость Q от среды	—
32. Зависимость Q от температуры	51
1. Уравнение Кирхгофа	—
2. Зависимость в виде ряда	52
Задачи	—
33. Закон Хесса	54

Калориметрия.

34. Общие принципы	55
35. Бомба Бертелло-Малера	58
36. Калориметр Эллингсона	59
37. Калориметр Мак-Иннеса	—
38. Калориметр Мэтьюса	62
39. Автоматическая синтермия	63
40. Калориметр Ланге	64
41. Ледяной калориметр	65
42. Медный калориметр	66
43. Теплоты образования	67
44. Теплоты растворения	—
45. Теплоты горения	69
Задачи	—
46. Принцип Бертелло	72

Второй закон.

47. Феноменологические формулировки	73
48. Диаграммы состояния	74
49. Обратимость	75
50. Цикл Карно	76
Задача	79
51. Неравенство Клаузиуса	80
52. Энтропия	84
53. Пояснение понятия „энтропия“	—
1. Энтропия как фактор емкости тепловой энергии	—
2. Энтропия как мера деградации энергии	85
3. Энтропия пропорциональна массе	86
54. Вычисление энтропии для идеальных газов	87
1. Параметры T и v	—
2. Параметры T и p	88
3. Параметры p и v	—
55. Предсказание направления процесса	89
Задачи	—

II-й закон и вероятность состояния.

Стр.

56. Энтропия и вероятность	91
57. Математическая вероятность	—
58. Вывод формулы Больцмана	92
59. Термодинамическая вероятность	93
60. Фазовое пространство	94
61. Термодинамическая вероятность, как число комплексов	—
62. II-й закон в редакции Больцмана	96
63. II-й закон и атомистика	97

Сопоставление I-го и II-го закона.

64. Характеристические функции	98
65. Свободная энергия	100
66. Термодинамический потенциал	—
67. Условия равновесия системы	101
68. Уравнение Хельмгольца	—

Значение константы K уравнения Больцмана.

69. Вывод $S = -kN \sum W_n \ln W_n$	102
70. Вывод закона распределения	103
71. Модуль распределения	104
72. Сумма состояний	106
73. Каноническое фазовое пространство	—
74. Вывод $k = R/N$	107
75. Вычисление теплоемкостей	109

Правило фаз.

76. Основная терминология	111
1. Фаза	—
2. Компонент	—
3. Степень свободы	112
77. Вспомогательная теорема	113
78. Формула Гиббса	—

Системы из одного компонента.

79. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	116
Задачи	119
80. Зависимость скрытых теплот от температуры	120
81. Методы определения упругости пара	121
1. Статический метод	—
2. Динамический метод	123
82. Определение скрытых теплот	124
1. Плавления	—
2. Испарения	—

Диаграммы систем из одного компонента.

83. Кривые равновесия	128
84. p,T-Диаграмма	—
85. T,v-Диаграмма	132
а) Изотермические процессы	—
б) Изохорные процессы	134
86. Непрерывность жидкого и газообразного состояния	135
87. p,v-Диаграмма	—
88. Методы определения критических величин	136
89. Полиморфизм	137
90. Метастабильность	139
91. Энантио- и монотропия	140

Пространственные диаграммы.

Стр.

92. Схематическая диаграмма	142
93. Пространственная диаграмма для воды	143

Системы из двух компонентов.

94. Упругость пара и концентрация	145
95. Закон Рауля	—
Задачи	147
96. Определение удельного понижения упругости пара	148
97. Принцип Фан'т Хоффа	150
Задачи	153
98. Определение осмотического давления	155
99. Вывод закона Рауля	159
100. Вычисление осмотического давления из эбульо и криоскопических данных	160
101. Определение молекулярных весов	162
Задачи	163
102. Экспериментальное определение депрессии	—
1. Криоскопия	165
2. Эбульоскопия	—
103. Концентрированные растворы	168
104. Твердые растворы	169
105. Диффузия. I-й закон Фика	171
106. II-й закон Фика	—
107. Диффузия электролитов	174
108. Формула Эйнштейна	175
109. Методы определения диффузии	176
110. Закон распределения	—
а) Молекулярный вес вещества в обеих фазах одинаков	178
б) Молекулярный вес вещества в обеих фазах различен	179
111. Закон Хенри	180
Задачи	181
112. Определение растворимости газов	—
1. В жидкостях	185
2. В металлах	—

Физико-химический анализ.

Системы из двух компонентов.

113. Термический анализ	187
114. Методика термического анализа	188
115. Кривые охлаждения	189
116. Диаграмма равновесия с одной эвтектикой	191
117. Образование химического соединения	193
118. Скрытый максимум	194
119. Полная нерастворимость	196
120. Ограниченная растворимость в жидком виде	197
121. Неограниченная растворимость в твердом виде	199
122. Ограниченная растворимость в твердом виде	201
123. Особые линии диаграмм	203
124. Сложные диаграммы	204
1. Диаграмма Ni - Mg	—
2. Диаграмма Cd - Au	205
3. Диаграмма Mg - Ag	206
4. Диаграмма Co - Al	207
5. Диаграмма Ni - Sn	208
6. Диаграмма Na_2SO_4 - MgSO_4	209
7. Диаграмма CaO - SiO_2	210
125. Диаграммы (соль + вода)	211
1. Диаграмма NaCl - H_2O	—
2. Диаграмма Na_2SO_4 - H_2O	—
3. Диаграмма Na_2CO_3 - H_2O	212
4. Диаграмма CaCl_2 - H_2O	—
5. Диаграмма MgCl_2 - H_2O	—

6. Диаграмма $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	213
7. Диаграмма $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$	—
8. Диаграмма $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	—
9. Диаграмма $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	214

Диаграммы систем из трех компонентов.

126. Метод термического анализа	215
127. Метод растворимости	220
1. Изотермы прямоугольной диаграммы	—
2. Политерма прямоугольной диаграммы	222
Задачи	223
128. Треугольная диаграмма	225
Задачи	228
129. Диаграммы с двойными солями	229
1. Диаграмма с устойчивой двойной солью	—
2. Диаграмма с неустойчивой двойной солью	230
Задача	231
130. Диаграммы с гидратами	233
131. Методы установления состава твердой фазы	236
1. Метод остатка Шрейнемаккера	—
2. Метод Бенкрофта	—
3. Метод Кемерона	—
132. Политерма треугольной диаграммы	237
133. Проекция политерм	239
134. Диаграммы с твердыми растворами	243
А. Неограниченная растворимость	244
В. Ограниченная растворимость	245

Четырехкомпонентные системы.

I. Системы из трех солей с общим ионом и воды.

135. Графический метод	247
136. Проекция простейшей диаграммы	248
137. Диаграммы с химизмом	249

II. Системы из двух разноионных солей и воды.

138. Пирамида Левенхерца и ее проекция	251
139. Проекция Енеке и их политермы	253
140. Диаграммы с химизмом	255
141. Пятикомпонентные системы	258
142. Термостаты	264
143. Определение растворимости твердых веществ	267
144. Установка Антропова	269

Термодинамика химического равновесия.

145. Уравнение изотермы реакции	271
146. Термическая диссоциация	272
147. Вычисление выходов	273
148. Задачи на уравнение изотермы	275
149. Методы исследования газовых равновесий	285
150. Методы исследования гетерогенных равновесий	288
151. Термодинамический вывод уравнения изотермы	291
152. Уравнение изохоры реакции	293
Задачи	296
153. Принцип Ле-Шателье	—
154. Свободная энергия химической реакции	297
Задачи	300
155. Вывод уравнения Хельмгольца	301
156. Вывод уравнения Хабера	302
157. Теорема Нерста	304
158. III-й закон термодинамики	308

159. Математическая формулировка III-го закона	308
160. Уменьшение теплоемкостей при весьма низких температурах	309
161. Определение теплоемкостей при низких температурах	310
162. О равенстве констант кривых упругостей пара жидкого и твердого состояния	311
163. Вычисление константы уравнения Хабера	314
164. Химические константы	316
165. Вывод полной приближенной формулы Нернста	319
Задачи	321
166. Сокращенное приближенное уравнение	322
Задача	323
167. Гетерогенные реакции	—

Жидкости.

I. Один жидкий компонент.

168. Приведенные параметры	324
Задачи	325
169. Теоретические изотермы по Ван дер Ваальсу	—
Задачи	329
170. Вывод приведенного уравнения	—
171. Теорема соответственных состояний	330
172. Другие уравнения состояния	331
173. Следствия теоремы соответственных состояний	332
Задачи	333
174. Эмпирические коррективы	334
175. Кохезия и внутреннее давление	336
176. Правило Траутона	337
Задачи	339

Поверхностное натяжение.

177. Основные определения	340
178. Методы определения поверхностного натяжения	—
Задачи	344
179. Правило В. Кистяковского	345
180. Константа Эотфёса	—
181. Вязкость	347
182. Формула Стокса	348
183. Методы определения вязкости	349
184. Ассоциация жидкостей	351
1. По температурам кипения	—
2. По отступлению от правила Траутона	352
3. По вязкости	—
4. По поверхностному натяжению	353
185. Фактор ассоциации	—
Задачи	355

II. Два жидких компонента.

186. Растворимость жидкостей	357
187. Несмешивающиеся жидкости	357
188. Смешивающиеся жидкости. Молевые дроби	359
189. Упругость пара смеси как линейная функция состава	—
190. Вывод уравнения Дюэма-Маргулеса	360
Задачи	362
191. Теория фракционированной перегонки	363
192. Методы определения состава парообразной и жидкой фазы, находящихся в равновесии	366
193. Теория Долеалека	370

III. Три жидких компонента.

194. Графический метод	372
195. Азеотропы трехкомпонентных систем	—

Основы дисперсоидологии.

Стр.

196. Упругость пара и кривизна поверхности	374
197. Капиллярная активность	376

Адсорбция.

198. Определение понятия	380
199. Формула Гиббса	382
200. Формула Фрейндлиха	384
201. Теория Ленгмюра	386
202. Изотерма для растворов	387
203. Отрицательная адсорбция	389
204. Влияние природы ингредиентов	390
1. Адсорбер	391
2. Растворитель	—
3. Адсорбент	—
205. Адсорбция из смеси	—
206. Адсорбция электролитов	—
207. Измерение адсорбции газов	392

Электрохимия.

208. Основные определения	399
Задачи	400
209. Законы Фарадея	401
Задачи	403
210. Кулометры	404
211. Перенос ионов	406
212. Методы определения чисел переноса	408
213. Природа ионов	409
214. Гидратация ионов	410
215. Технические приложения	411
Задачи	—

Электропроводность.

216. Удельная электропроводность	414
217. Эквивалентная электропроводность	415
218. Методы определения электропроводности	417
219. Закон Кольрауша	423
220. Коэффициент диссоциации	426
221. Коэффициент i	427
222. Абсолютные скорости ионов	428
223. Сопротивление среды	429
Задачи	—

Ионное равновесие.

224. Закон разведения Оствальда	433
Задачи	436
225. Отступления от закона разведения	438
226. Теплоты ионизации	439
227. Диссоциация воды	440
228. Буферные смеси	441
229. Изогидрия	443
Задачи	447
230. Гидролиз	452
1. Соль слабой кислоты	—
2. Соль слабой кислоты и слабого основания	454
Задачи	455
231. Произведение растворимости	456
Задачи	457
232. Кондуктометрическое титрование	459
1. Реакции нейтрализации	460
2. Реакции осаждения	461

XVII

Потенциалы.

	Стр.
233. Механизм явления	463
234. Формула Нернста	464
Задачи	466
235. Методы определения электродвижущих сил	467
236. Построение элемента из данной реакции	470
237. Нормальные электроды	471
238. Ряд напряжения	473
239. Потенциалы сплавов	474
240. Гальванокоррозия и меры борьбы с ней	475
241. Неметаллические электроды	477
Задачи	478
242. Проблема топливного элемента	480
243. Жидкостные цепи	—
244. Концентрационные цепи	481
Задачи	482
245. Температурный коэффициент элемента	484
Задачи	—
246. Составление уравнений окислительно-восстановительных процессов	486
247. Окислительно-восстановительные цепи	487
I. Ионы меняют только заряд	488
II. Ионы меняют и состав	489
Задачи	491
248. Вычисление константы равновесия по нормальным потенциалам	492
Задачи	493
249. Нейтральный потенциал E_H	494
Задачи	495
250. Электрометрическое титрование	496
251. Методика электрометрического титрования	501
252. Экспериментальное осуществление сложных цепей	503

Поляризация.

253. Определение понятия	507
254. Закон Леблана	—
255. Концентрационная поляризация	508
256. Химическая поляризация	511
257. Перенапряжение	512
258. Пассивность	513
259. Деполяризация	514
260. Аккумуляторы	515
Задачи	517



Неводные растворы.

261. Введение	518
262. Диэлектрическая постоянная	519
263. Предельная электропроводность и коэффициент α	524
264. Зависимость между α и ϵ	525
265. Вычисление K из ϵ и концентрации	528
266. Температурный коэффициент электропроводности	529
267. Электропроводность и вязкость	530
268. Сольватация ионов	532
269. Аномальный ход кривой электропроводности	534
1. Полимеризация	—
2. Образование проводящих комплексов	535
3. Сольволиз	536
4. Изменение ϵ с концентрацией	537

Активность.

270. Предварительное определение понятия	538
----------------------------------------------------	-----

XVIII

Парциальные молярные величины.

Стр.

271. Определение понятия	540
272. Основные уравнения	541
Задачи	542

Фугетивность.

273. Эскепинг	543
274. Определение понятия	—
275. Вычисление фугетивности	544
1. Графический метод	—
2. Из уравнения Фан дер Ваальса	545
3. Приближенный метод	546
Задачи	549

Активность.

276. Определение понятия	550
277. Зависимость активности от p и T	551
278. Вычисление активности	552
1. Из закона распределения	—
а) Для растворителя	—
б) Для вещества	553
Задачи	554
2. Из электродвижущих сил	—
3. Друг из друга	556
а) Растворителя из вещества	—
б) Вещества из растворителя	557
4. Из депрессии	559
а) Зависимость между a_1 и депрессией	—
б) Зависимость между a_2 и депрессией	560
Задачи	562

Активность электролитов.

279. Средняя ионная активность	563
280. Коэффициент активности	—
281. Вычисление активности электролитов	564
1. Из закона распределения	—
2. Из ЭДС	565
3. Из депрессии	568
а) Для разведенных растворов	—
б) Для концентрированных растворов	572
282. Точное вычисление	573
а) Вычисление вспомогательной функции x	—
б) Вычисление коэффициента активности	575
283. Ионный стренгс	578
284. Вычисление коэффициента активности из растворимости	580
Задача	582
285. Относительные коэффициенты активности ионов	583
Задачи	—
286. Коэффициент активности и гидратация ионов	584
287. Предел константы равновесия	586
288. Вычисление свободной энергии из ЭДС	587
а) Для молекул	—
б) Для ионов	589
Задачи	590

Кинетика.

289. Содержание предмета	592
290. Методы определения скорости химической реакции	—
291. Классификация реакций	594

Изолированные реакции.

Стр.

292. Мономолекулярные реакции	595
293. Бимолекулярные реакции	596
294. Реакции высших порядков	597
295. Псевдо-порядки	—
296. Определение порядка реакции	—

Одновременные реакции.

297. Обратные реакции	600
298. Побочные реакции	—
299. Последовательные реакции	601
300. Влияние температуры на скорость реакции	602
Задачи	604

Теории активации.

301. Определение понятия	607
302. Активация через удар	—
303. Активация излучением	609

Катализ.

304. Основная терминология	610
305. Положительный катализ	611
306. Промотеры	612
307. Катализ с подкладкой	—
308. Каталитические яды	614
309. Отрицательный катализ	616
Размерность и единицы величин, применяемых в физико-химии	617
Точные значения величин, применяемых в физико-химии	618
Указатель формул	628
Указатель таблиц	634
Указатель авторов	637
Указатель предметов	—

ВВЕДЕНИЕ.

§ 1. Что такое физико-химия.

Излагаемая в данном руководстве наука называется:

1. Физико-Химией, ибо она а) является пограничной областью между физикой и химией, б) пользуется для разрешения вопросов, поставленных химией, методами, выработанными в физике.

2. Теоретической химией (Нернст), ибо она обращает преимущественное внимание на теории химии, хотя и имеет свою собственную феноменологию (растворы, коллоиды и др.).

3. Общей химией (Оствальд), ибо она занимается законами и теориями, охватывающими обширные области явлений, справедливыми для всякого вещества и для всякого процесса.

§ 2. Задачи и цели физико-химии.

Основной задачей физико-химии является установление функциональной зависимости между различным величинами, характеризующими данную систему. Эта функциональная зависимость выражается в виде математической формулы, позволяющей из одних величин вычислять другие. Конечной целью физико-химии является возможность вычислить:

1. Свойства данного вещества, не приготавливая самого вещества, напр. удельный вес, температуру кипения или плавления, теплоемкость, коэффициент преломления, диэлектрическую постоянную и проч.

2. Свойства данной смеси, не производя самого смешения, напр. кроме вышеперечисленных свойств, электропроводность, поверхностное натяжение, вязкость и проч.

3. Ход того или иного процесса, не воспроизводя самого процесса, напр. скорость процесса, тепловой эффект, константу равновесия, электродвижущую силу, им развиваемую, механизм его и т. д.

Из всех этих вычислений физико-химия может осуществить в настоящее время только лишь некоторые, для получения же остальных функций приходится ставить эксперимент и производить непосредственное измерение.

§ 3. Основные отделы физико-химии.

Физико-химия может быть подразделена на следующие семь отделов, из которых каждый представляет собственно отдельную науку работающую своими характерными методами:

1. Термодинамика, являющаяся частью пропедевтической дисциплины, частью же имеющая здесь самодовлеющее значение.

2. Термохимия, трактующая о соотношениях между тепловой и химической энергией.

3. **Электрохимия**, трактующая о соотношениях между электрической и химической энергией.

4. **Коллоидная химия**, выявляющая связь между поверхностной и химической энергией.

5. **Кинетика**, трактующая о скорости химической реакции и дающая механизм процесса.

6. **Свойства, состав и строение**. Отдел, дающий возможность как вычислять свойства вещества по его составу, так и по свойствам судить о строении.

7. **Фотохимия**, выявляющая связь между лучистой и химической энергией.

Первые два отдела являются столь тесно между собой переплетенными, что из дидактических соображений они излагаются совместно.

ТЕРМОДИНАМИКА.

§ 4. Определение предмета.

Термодинамика есть учение об энергии в различных ее видах и о переходах этих видов друг в друга. Термин „энергетика“ был бы лучше. Но так как все виды энергий охотнее всего превращаются в тепловую, а последняя тесно связана с механической, термин „термодинамика“ рационально сохранить. Это одна из самых совершенных наук, ибо:

1) Лишена гипотез. „В этом отношении она представляет собой единственное безукоризненное построение в естествознании, превосходящее своей достоверностью даже астрономию“ (Хвольсон).

2) Выводы термодинамики вечны. В пределах переживаемой нами космической эпохи они не изменятся ни при каком ходе науки.

3) Она имеет всеобщее значение, в силу того, что она применима ко всем явлениям, протекающим среди большого числа независимых ингредиентов.

Основатели: Р. Майер (1814—78), С. Карно (1796—32), Р. Клаузиус (1822—88), Г. Хельмгольц (1821—94).

Приложением термодинамики к химии мы обязаны — В. Гиббсу (1839—03), ВантГоффу (1852—11), В. Оствальду (1853—), М. Планку (1856—) и В. Нернсту (1864—).

§ 5. Предварительные понятия.

1. **Теплота**. Кроме общеизвестных понятий температуры, абсолютного нуля, тепловых единиц и теплоемкости, необходимо указать на различие между средней теплоемкостью и истинной.

Средняя теплоемкость есть отношение конечного количества тепла к изменению температуры на некоторое конечное число градусов:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Истинная теплоемкость есть отношение бесконечно-малого количества тепла к соответственному бесконечно-малому промежутку температуры:

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

С этой теплоемкостью и будем иметь постоянно дело.

Для удобства сравнения будем пользоваться в большинстве случаев теплоемкостью перечисленной на моль. Тогда это будет молекулярная теплоемкость — она получается из истинной умножением на молекулярный вес.

Молекулярной теплоемкостью наз. произведение истинной теплоемкости на молекулярный вес.

Для данного узкого промежутка температур ее можно считать равной количеству тепла, потребного для того, чтобы повысить температуру грамммолекулы на один градус.

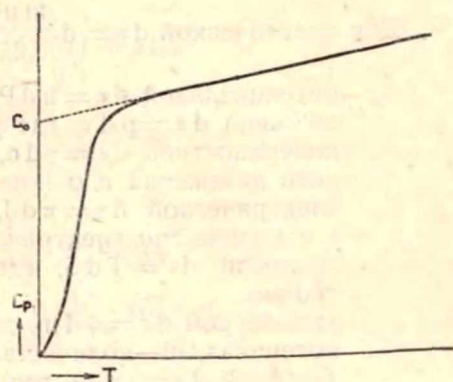
Теплоемкость находится в значительной зависимости от температуры, при которой она определяется. Эта зависимость является одной из кардинальнейших функций в физико-химии и представляется вообще весьма сложною и неравномерною. Так, вблизи абс. нуля теплоемкости изменяются весьма резко с температурой, в то время как в промежутке от 0° — 500°C эти изменения не столь значительны. В последнем случае эта зависимость для большинства веществ может быть выражена уравнением:

$$C = C_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$$

Здесь C_0 не есть значение теплоемкости при абс. нуле, а просто некоторая экстраполяционная константа, справедливая лишь для того промежутка температур, при которых производилось измерение.

Особую важность имеют для нас молекулярные теплоемкости газов, значения которых приведены в следующей таблице:

Таблица 1.



Молекулярные теплоемкости газов при постоянном объеме (C_v).

Одноатомные газы $C_v = 3 \cdot 02$.

H_2 ; $C_v = 4 \cdot 52 + 9 \cdot 0 \cdot 10^{-4} T$.

$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{CO}, \left\{ \begin{array}{l} C_v = 4 \cdot 52 + 1 \cdot 0 \cdot 10^{-3} T. \\ \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI} \end{array} \right.$

$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$; $C_v = 5 \cdot 42 + 1 \cdot 0 \cdot 10^{-3} T$.

$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$; $C_v = 6 \cdot 8 - 1 \cdot 9 \cdot 10^{-3} T + 2 \cdot 22 \cdot 10^{-6} T^2$.

CO_2, SO_2 ; $C_v = 5 \cdot 02 + 7 \cdot 1 \cdot 10^{-3} T - 1 \cdot 86 \cdot 10^{-6} T^2$.

NH_3 ; $C_v = 6 \cdot 06 + 7 \cdot 0 \cdot 10^{-4} T + 5 \cdot 1 \cdot 10^{-7} T^2$.

Чертеж 1. Зависимость теплоемкости от температуры.

2. Механика.

Сила есть причина ускорения или изменения направления движения. Она измеряется произведением массы на ускорение. Единица есть дин—сила, сообщаящая массе в 1 гр. ускорение в 1 см. в секунду. 1 гр. = 981 дин.

Работа совершается силой, действующей на известном протяжении. Точка приложения силы при этом перемещается. Работа измеряется произведением силы на путь. Единица есть эрг—работа 1 дина на протяжении одного сантиметра.

Энергия (Томсон 1851) (с греческого-действующий) есть способность совершать работу. Измеряется совершенной работой, а по сему и теми же единицами, т. е. эргами.

Различают следующие виды энергий:

1. Механическая: а) кинетическая;
 б) потенциальная;
 в) объемная;
 г) поверхностная.

2. Тепловая.

3. Электрическая.

4. Химическая.

5. Лучистая.

В. Оствальд наметил возможность трактования каждого вида энергии, как произведения двух величин, называемых фактором интенсивности и фактором емкости.

$$\text{Для кинетической } d\varepsilon = d \frac{m u^2}{2} = \frac{u^2}{2} dm.$$

„ потенциальной $d\varepsilon = h dP$ где h высота, P —вес груза.

„ объемной $d\varepsilon = p dv$, где p —давление, v —объем.

„ поверхностной $d\varepsilon = \gamma d\sigma$, где γ —коэффициент поверхностного натяжения и σ —площадь поверхности.

„ электрической $d\varepsilon = \pi dJ$, где π —потенциал, J —сила тока, т. е. количество электричества.

„ тепловой $d\varepsilon = T dS$, где T —температура, S —так наз. энтропия.

„ химической $d\varepsilon = \psi dm$, где ψ —так наз. термодинамический потенциал, m —количество вещества.

„ лучистой $d\varepsilon = \nu dw$, где ν —частота колебания и w аналог энтропии.

Здесь первые сомножители суть факторы интенсивности и вторые—факторы емкости. Очевидно фактор интенсивности характеризует степень „напряженности“ данной энергии, а фактор емкости то, на чем данная напряженность может выявиться.

3. Состояние системы есть совокупность физических условий, при которых данная система находится. Эти условия определяются тремя параметрами— T , v и p —температурой, объемом и давлением. Они для данного количества вещества зависят друг от друга: если у 1 литра газа при 100° и давлении 1 атм. повысить температуру до 200° , оставив тот же объем, то дав-

ление установится само собой. Уравнение, выражающее зависимость между ними, есть „уравнение состояния“. Его общий вид будет $f(p, v, T) = 0$.

§ 6. Газовые законы.

Всякое исследование мы стараемся вести в наиболее упрощенных условиях. Наиболее простым агрегатным состоянием является газообразное состояние. Кроме того, газ весьма чувствителен к перемене параметров, что составляет большие удобства при исследовании.

1. Уравнение Клапейрона (1799—1864).

Законы Бойля-Мариотта $p v = \text{const.}$ и Гей-Люссака $v_t = v_0 (1 + \alpha t)$ можно соединить в одной формуле. Берем два состояния одного и того же количества газа

$$t_1 \quad v_1 \quad p_1 \qquad t_2 \quad v_2 \quad p_2$$

Охлаждаем обе порции до 0° , сохраняя прежнее давление—объемы тогда будут иные

$$0^\circ \quad v_1' \quad p_1 \qquad 0^\circ \quad v_2' \quad p_2$$

Так как здесь одинакова температура, то по закону Бойля-Мариотта

$$p_1 v_1' = p_2 v_2' = \text{const.} \dots \dots \dots (1)$$

Вычислим новые объемы из старых:

$$v_1 = v_1' (1 + \alpha t_1) \text{ и } v_2 = v_2' (1 + \alpha t_2).$$

$$v_1' = \frac{v_1}{1 + \alpha t_1} \text{ и } v_2' = \frac{v_2}{1 + \alpha t_2}.$$

Подставим их в (1)

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2} = \text{const.}$$

Так как $\alpha = \frac{1}{273}$, то $1 + \alpha t_1 = 1 + \frac{t_1}{273} = \frac{273 + t_1}{273}$.

Подставляя получаем $\frac{273 \cdot p_1 v_1}{273 + t_1} = \frac{273 p_2 v_2}{273 + t_2} = \text{const.}$

Но $273 + t$ есть абсолютная температура T . Тогда, сокращая по 273 и обозначая const. через R , получим

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = R, \text{ или } \underline{p v = R T}.$$

2. Формула Клаузиуса.

Закон Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, а следовательно и уравнение Клапейрона выведены эмпирически приближенными методами и строгой проверки в широких интервалах не выдерживают. Они были бы

строго справедливы лишь при некоторых упрощенных схемах газообразного состояния.

Вводя эти упрощения Клаузиус (1857) вывел все эти законности чисто математически.

Упрощения эти таковы:

1. Каждая молекула газа находится в тепловом движении и движется

- а) свободно, т. е. независимо от других,
- б) прямолинейно,
- в) с одинаковой с другими средней скоростью.

2. Молекулы не имеют объема.

3. Не находятся под влиянием силы тяжести.

Полученная им формула такова:

$$p v = \frac{1}{3} N m U^2,$$

где N число частиц, m — масса каждой и U — средняя скорость.

Формула, как известно, дает возможность вычислить скорость частиц (для воздуха ~ 500 метров в секунду), средний пробег (0,0001 мм) и число столкновений (5000 миллионов в сек).

Из нее можно вывести и основные газовые законы:

1. Бойля-Мариотта $p v = \text{const.}$ при $T = \text{const.}$

При постоянной температуре N , m и U суть постоянные величины, т. е.

$$p v = \text{const.}$$

2. Гей-Люссака — все газы имеют одинаковый коэффициент расширения.

Возьмем два разных газа при одинаковых условиях:

$$p, v, t, N, m, U, \alpha \quad p, v, t, N, m_1, U_1, \alpha_1.$$

$$\text{Для первого газа: } p v = \frac{1}{3} N m U^2; \text{ Т. е. } \frac{v}{U^2} = \frac{1}{3} \frac{N m}{p}.$$

Охладим его до 0° , оставляя то же давление:

$$p v_0 = \frac{1}{3} N m U_0^2; \text{ Т. е. } \frac{v_0}{U_0^2} = \frac{1}{3} \frac{N m}{p};$$

$$\text{Тогда } \frac{v}{U^2} = \frac{v_0}{U_0^2}. \text{ Но } v = v_0 (1 + \alpha t). \text{ Т. е. } v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t}.$$

$$\text{Подставляя получим } \frac{v}{U^2} = \frac{v}{U_0^2 (1 + \alpha t)} \text{ и } \frac{U^2}{U_0^2} = 1 + \alpha t \dots (2)$$

Повторяя те же рассуждения для второго газа очевидно получим:

$$\frac{v}{U_1^2} = \frac{v_0'}{U_{01}^2} \text{ и } \frac{v}{U_1} = \frac{v}{U_{01}^2 (1 + \alpha t)}, \text{ т. е. } \frac{U_1^2}{U_{01}^2} = 1 + \alpha_1 t \dots (3)$$

Теперь мы имеем четыре порции газов:

- а) две порции первого газа—при t° и при 0° .
- б) две порции второго газа—при t° и при 0° .

Если две порции разных газов, находящихся при одинаковых температурах, смешать, то температура их не изменится.

Следовательно, живые силы их молекул равны:

$$\frac{m U^2}{2} = \frac{m_1 \bar{U}_1^2}{2}.$$

То же можно написать и для газов, приведенных к 0° :

$$\frac{m \bar{U}_0^2}{2} = \frac{m_1 \bar{U}_{01}^2}{2}.$$

Деля эти два уравнения друг на друга, получим:

$$\frac{\bar{U}^2}{\bar{U}_0^2} = \frac{\bar{U}_1^2}{\bar{U}_{01}^2}.$$

Сравнивая с (2) и (3), имеем

$$1 + \alpha t = 1 + \alpha_1 t \text{ т. е. } \underline{\alpha = \alpha_1}.$$

Но раз мы имели из формулы Клаузиуса законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, то тем самым мы доказали возможность вывода отсюда и уравнения Клапейрона.

3. Идеальный газ.

Таким образом уравнение Клапейрона справедливо лишь для некоторого упрощенного состояния вещества, при чем это упрощение всецело определяется вышеизложенными допущениями при выводе формулы:

$$pv = \frac{1}{3} N m U^2.$$

Вещество, находящееся в таком упрощенном газовом состоянии, называется „идеальным газом“.

Это газ, частицы которого не имеют объема, не подчиняются силе тяжести, не влияют друг на друга и движутся свободно, прямолинейно и с одинаковой средней скоростью.

Энергия такого газа состоит только из кинетической энергии, в силу отсутствия взаимодействия частиц. Два разных идеальных газа при нормальных условиях различаются лишь массой частиц. Это газ, который вполне подчиняется уравнению Клапейрона.

4. Реальные газы.

При малых давлениях и соответственных больших объемах реальные газы почти вполне подчиняются формуле Клапейрона. При боль-

ших давлениях начинает играть заметную роль влияние частиц друг на друга и их объем.

Таблица 2.

Отступления реальных газов от формулы Клапейрона.

v	Азот		Углекислота		Водород	
	p	p v	p	p v	p	p v
1	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
$1/2$	1.9986	0.9993	1.9829	0.9914	2.0011	1.0006
$1/8$	7.9641	0.9955	7.5194	0.9399	8.0339	1.0042
$1/20$	19.7886	0.9894	16.7054	0.8353	20.2687	1.0134

При высоких давлениях отступления особенно резки:

Таблица 3.

Отступления реальных газов от формулы Клапейрона при высоких давлениях.

Азот		Окись углерода		Кислород		Водород	
p атм.	$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$	p	$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$	p	$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$	p	$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$
75	1.000	77	1.000	77	1.000	78	1.000
252	0.962	248	0.955	254	0.972	248	0.879
515	0.747	515	0.810	517	0.864	505	0.788
1035	0.507	1016	0.538	1010	0.590	1015	0.619
2790	0.253	2790	0.261	1354	0.485	2790	0.361

Предложено очень много поправок в уравнение Клапейрона, чтобы сделать его применимым и для реальных газов. Наиболее популярной формулой здесь считается формула Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Ван-дер-Ваальс вывел свою формулу весьма сложным путем. Так как с этим выводом не все согласны, то формула считается эмпирической. Здесь a есть так называемый „коэффициент аттракции“, характеризующий собой притяжение частиц. Член $\frac{a}{v^2}$ прибавляется к p , ибо оно у реальных газов меньше в силу этого притяжения. Во второй сомножитель входит величина, вычитаемая из объема, ибо он больше в силу наличия объема у реальной газовой частицы. Коэффициент b есть учетверенный истинный объем, занимаемый молекулами.

Формула дает для этилена при 20° С следующие значения для $p v$:

Таблица 4.

Формула Ван-дер-Ваальса для этилена.

Р атм.	$p v$ наблюд.	$p v$ вычислен.
31,58	0,914	0,895
45,80	0,781	0,782
84,16	0,399	0,392
94,53	0,413	0,413
110,47	0,454	0,456
176,01	0,643	0,642
282,21	0,941	0,940
329,14	1,067	1,067
398,71	1,248	1,254

Значения величин a и b получаются из наблюдений над отступлениями от идеальных законов или, как увидим позже, вычисляются из критических постоянных.

Таблица 5.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса на моль (литр-атм)

Газ	a	b	Газ	a	b
H ₂	0,19	0,023	C ₆ H ₆	18,71	0,1203
O ₂	1,36	0,0316	CS ₂	11,60	0,077
N ₂	1,31	0,0373	C ₂ H ₆ O	15,22	0,084
CO ₂	3,61	0,0428	NH ₃	4,05	0,036
SO ₂	6,69	0,0565	HCl	3,81	0,0409
C ₂ H ₆	6,0	0,0699	H ₂ O	5,87	0,0332

Задачи.

При решении задач необходимо иметь в виду, что:

1. Давление p может измеряться:

а) атмосферами, т.е. $p = 1$ атм., $p = 2$ атм., $p = 5,136$ атм. и т.д.

б) высотой ртутного столба, т.е.

$p = 760$ мм., $p = 345$ мм., $p = 0,02$ мм. и т.д.

в) весовыми единицам, т.е.

$p = 2$ клгр. на см², $p = 200$ гр. на см² и т.д.

Чтобы перевести одни единицы в другие, необходимо помнить, что

$1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм.} = 1033 \text{ гр. на см}^2.$

2. Объем v измеряется литрами и кубиками

$v = 2 \text{ л.}, v = 125 \text{ см}^3.$

3. Температура T всегда градусами Цельсия в абсолютной шкале.

4. Величина R в формуле $p v = RT$ рассчитана на один моль, так что во всех формулах с ее участием необходимо вводить поправку на число молей, находящихся в системе.

1. Вычислить величину R для одного моля в литрах-атмосферах.
Реш.:

$$pV = RT; 1 \cdot 22 \cdot 4 = R \cdot 273; R = 0,08204 \text{ литр.-атм.}$$

2. Вычислить величину R для одного моля в эргах.

Реш. Для того, чтобы получить R в эргах, необходимо давление выразить в динах и объем в кубиках.

$$1 \text{ атм.} = 76 \text{ см. Hg. Удельный вес Hg} = 13,6.$$

Следовательно, вес всего столба $76 \cdot 13,6 \text{ гр.} = 1033 \text{ гр.}$ Так как $1 \text{ гр.} = 981 \text{ дину}$, то

$$1 \text{ атм.} = 1033 \cdot 981 = 1013373 \text{ дин.}$$

Объем $22,4 = 22400 \text{ см}^3$. Откуда:

$$R = \frac{1013373 \cdot 22400}{273} = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эргов.}$$

3. 2 кило водяного пара нагреты от 100°C до 180°C . Начальное давление 1 атм. а) Каков начальный объем системы; б) какое установится давление, если объем не изменится.

Реш.: 2 кило = 2000 гр. Один моль воды = 18 гр.

$$\text{Следовательно, в системе } \frac{2000}{18} = 111,11 \text{ молей.}$$

$$\text{а) } pV = RTn; 1 \cdot V = 0,08204 \cdot 373 \cdot 111,11 = 3402,5 \text{ л.}$$

$$\text{б) } p \cdot 3402,5 = 0,08204 \cdot 453 \cdot 111,11.$$

$$p = 1,21 \text{ атм.}$$

4. Аммиак при давлении 454,2 мм. и температуре 18°C занимает объем 832 см³. Сколько здесь а) молей, б) граммов, в) молекул.

Реш.: а) $pV = RTn$;

$$\frac{454 \cdot 2}{760} \cdot 0 \cdot 832 = 0 \cdot 08204 \cdot 291 n$$

$$n = 0,0208 \text{ молей.}$$

$$\text{б) Моль аммиака} = 17 \text{ гр.; } 17 \cdot 0,0208 = 0,3536 \text{ гр.}$$

$$\text{в) Число молекул в одном моле} = 6 \cdot 07 \cdot 10^{23}; 0,0208 \cdot 6,07 \cdot 10^{23} = 0,126 \cdot 10^{23}.$$

5. Бессемеровский конвертор заряжен 500 кило железа, содержащего 3% углерода. а) Сколько куб. метров воздуха, содержащего 25% O_2 по весу понадобится при 18°C и 1 атм. для сжигания всего углерода, треть которого сгорает до CO_2 и $\frac{2}{3}$ до CO .

б) Каковы парциальные давления газов, выходящих из конвертора?

Реш.: а) Заряд содержит 5.3 кило = 15 углерода. Из них 10.000 гр. сгорают в CO и 5000 гр. в CO₂.

$$\text{Для CO}_2 \text{ понадобится } \frac{5000 \cdot 32}{12} = 13333 \text{ гр. O}_2.$$

$$\text{Для CO понадобится } \frac{10000 \cdot 16}{12} = 13333 \text{ гр. O}_2.$$

Итого 26666 гр. O₂, т. е. 26666.4 = 106664 гр. воздуха.

$$1 \text{ гр. O}_2 \text{ занимает при Ntp } \frac{22 \cdot 4}{32} = 0,7 \text{ литров.}$$

$$1 \text{ гр. N}_2 \text{ занимает при Ntp } \frac{22,4}{28} = 0,8 \text{ литров.}$$

$$1 \text{ гр. воздуха занимает } \frac{0,7 + 3 \cdot 0,8}{4} = 0,75 \text{ литров.}$$

$$\begin{aligned} \text{Отсюда объем воздуха при Ntp} &= \\ &= 106664 \cdot 0,775 \text{ литров} = 82664 \text{ литров.} \end{aligned}$$

При 18° C объем будет

$$\frac{82664 \cdot 291}{273} = 88480 \text{ литров} = \underline{88,48 \text{ м}^3}.$$

б) Состав выходящих газов CO₂, CO, N₂.

$$\text{По весу 5000 гр. C дадут } \frac{5000 \cdot 44}{12} = 18333 \text{ гр. CO}_2.$$

$$\text{По объему } \frac{18333 \cdot 22,4}{44} = 9333 \text{ литров.}$$

$$\text{Аналогично: CO} = \frac{10000 \cdot 28}{12} = 23333 \text{ гр., или}$$

$$\frac{23333 \cdot 22,4}{28} = 18666 \text{ л.}$$

$$\text{Объем связанного O}_2 = \frac{26666 \cdot 22,4}{32} = 18666 \text{ л.}$$

$$\text{Объем азота} = 82664 - 18666 = 63998 \text{ литров.}$$

$$\text{Общий объем вышедших газов} = 9333 + 18666 + 63998 = 91987 \text{ л.}$$

$$\text{Парциальное давление CO}_2 = \frac{760 \cdot 9333}{91987} = \underline{77,11 \text{ мм.}}$$

$$\text{Парциальное давление CO} = \frac{760 \cdot 18666}{91987} = \underline{154,2 \text{ мм.}}$$

$$\text{Парциальное давление } N_2 = \frac{760 \cdot 93998}{91987} = \underline{528,7 \text{ мм.}}$$

7.5 гр. твердого иода (плотность 4,66 гр.) помещены в сосуд емкостью 2 литра, наполненный азотом при 25° и 740 мм. давления, после чего сосуд был запаян и нагрет до 300° С, при чем весь иод испарился. Какое получилось давление в сосуде.

Реш.:

$$\text{Об'ем, занимаемый иодом } \frac{5}{4,66} = 1,07 \text{ см}^3.$$

$$\text{Об'ем азота } 2000 - 1,07 = 1998,93 \text{ см}^3.$$

Вычислим об'ем, который займут 5 гр. газообразного иода при 300° С и 740 мм. давления:

$$p v = R T n; \frac{740}{760} \cdot v = 0 \cdot 08204 \cdot 573 \cdot \frac{5}{254}.$$

$$v = \frac{0 \cdot 08204 \cdot 573 \cdot 5 \cdot 760}{254 \cdot 740} = 0,950 \text{ л.}$$

Азот займет при 300° С и 740 мм. давления

$$\frac{1998 \cdot 9 \cdot 573}{298} = 3843 \text{ см}^3.$$

Оба вместе дадут $950 + 3843 = 4793 \text{ см.}_{21}^3$ при 740 мм.

Об'ем 2 литра они займут при

$$p = \frac{740 \cdot 4793}{2000} = 1770 \cdot 8 \text{ мм.} = \underline{2 \cdot 33 \text{ атм.}}$$

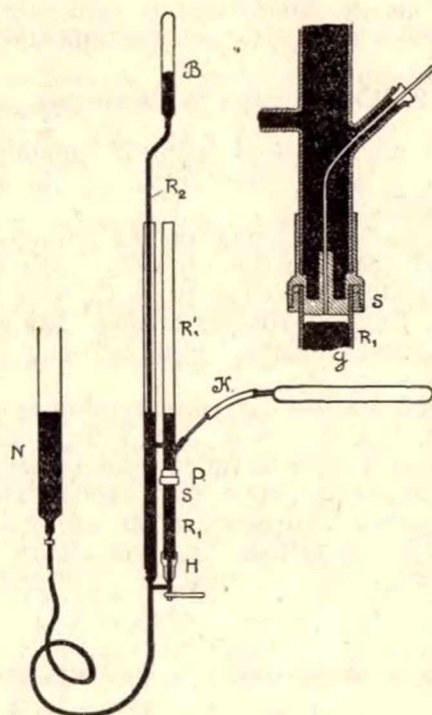
§ 7. Методы измерения температуры.

Измерение температуры производится посредством наблюдения над изменением определенных свойств некоторых систем в зависимости от температуры. Системы, служащие для измерения температур, бывают газообразные, жидкие и твердые.

1. Газовые термометры.

Для наполнения газовых термометров применяются следующие газы: водород, азот, воздух, гелий, аргон, неон, при чем их заключают в стеклянные, кварцевые, фарфоровые, иридиевые или же платиново-иридиевые сосуды. Газы нулевой группы наиболее удобны, ибо они не диссоциируют при высоких температурах, не действуют на вещество сосуда и трудно сжижаются, что дает возможность измерять весьма низкие температуры. Наблюдают или изменение об'ема, или, что чаще, изменение давления газа в зависимости от температуры.

Одной из стандартных форм газовых термометров с постоянным объемом, служащей нормальным инструментом Интернационального Бюро мер и весов в Париже, является прибор Шаппиус'а (Chappius 1888-02).



Чертеж 2. Газовый термометр Шаппиуса.

Цилиндрический сосуд G из иридовой платины соединяется подвижной капиллярной трубкой K с манометром. Последний состоит из двух трубок R_1 и R_2 , соединяющихся между собой и с подвижным резервуаром N посредством крана H . В трубку R_2 опущен обычный барометр B , и она соединена с надставкой R_1' служащей для удобства отсчета. При отсчете, передвигая сосуд N , устанавливают уровень ртути на метке S , и тогда давление получается из разности уровней в R_1 и B . Разность уровней определяется катетометром. Необходимое для вычисления барометрическое давление получается как разность уровней в B и R_1' . Давление газа в сосуде G будет равно барометрическому давлению плюс разность уровней в S и R_1' .

Температура определится из формулы

$$p_t = p_0 (1 + \beta t),$$

где β — коэффициент давления газа.

Определяя давление при 100° и при 0° имеем

$$p_{100} = p_0 (1 + \beta \cdot 100),$$

откуда получаем β для данного прибора.

Приборы с постоянным давлением менее точны и в настоящее время редко применяются.

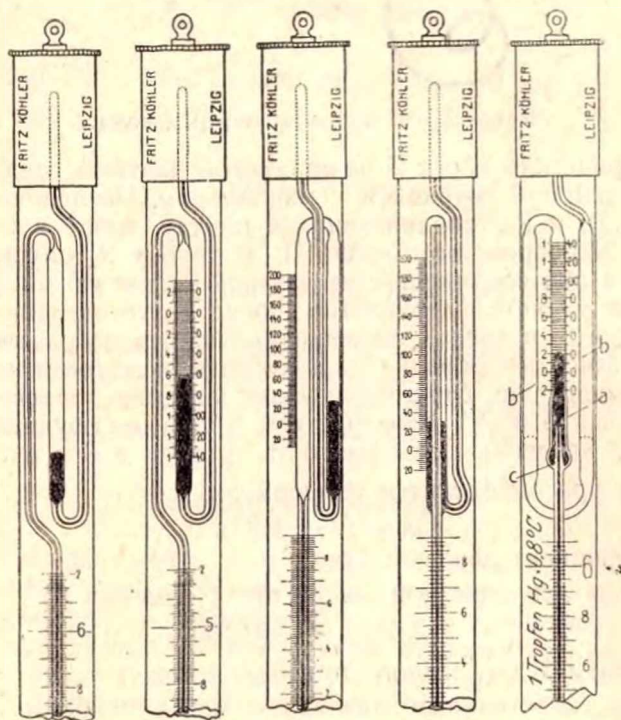
Газовые термометры являются мало удобными для обычных лабораторных работ и потому служат лишь стандартными инструментами для проверки других приборов. Интернациональный конгресс мер и весов (1887) решил считать нормальной температурной шкалой между 0° и 100° С. шкалу водородного термометра с постоянным объемом и при давлении водорода в 1 мм. при 0° С.

2. Жидкостные термометры.

Наиболее часто применяемой формой приборов для измерения температуры являются жидкостные термометры, причем наблюдают изменение объема жидкостей.

Последними служат ртуть, для низких температур спирт (-100°) или легко очищаемый стекло толуол (-90°) и для температур ниже -100° С. петролейный эфир и пентан (-191°). Сосуды применяются стеклянные и кварцевые. Термометры, служащие для измерения высоких температур, во избежание испарения и перегонки ртути наполняют поверх ртути азотом или CO_2 .

Несколько особой формой ртутных термометров являются бекмановские термометры, применяемые для измерения разности температур или же при надлежащем калибровании также и для абсолютной температуры. Они имеют несколько своеобразную конструкцию, позволяющую их сравнительно небольшую шкалу ($5-6^{\circ}$) путем изменения количества ртути в шарике устанавливать на тот или иной температурный интервал. Это достигается отливанием ртути в верхний резервуар.



Чертеж 3. Конструкции камер Бекмановских термометров.

Максимальная точность определения температуры с жидкостными термометрами в промежутке 0° — 100° равна $\pm 0.02^{\circ}$, при чем с повышением температуры точность падает, доходя при 400° до $\pm 0.5^{\circ}$.

Температурный интервал $+750^{\circ}$ до -190° .

3. Термометры сопротивления.

Весьма низкие и весьма высокие температуры, малые разности температур при калориметрических работах, температуры весьма малых количеств вещества или средние температуры весьма больших количеств жидкости или газа измеряют обычно электрическими методами по изменению сопротивления того или иного металла или же по ЭДС термопары. Приборы первого рода называются термометрами сопротивления. Они основаны на повышении сопротивления металлов с температурой приблизительно на 0.004 сопротивления при 0° C на 1° C. В качестве металлических проводников применяют Pt, Ni, Au, Pb, Hg, Fe причем Pt благодаря своей чистоте, устойчивости и правильности изменения сопротивления далеко превосходит другие металлы.

Наиболее выгодный для Pt интервал— 200° до $+500^{\circ}$ C.

Конструкция самого термометра сопротивления в принципе весьма проста: 20 см. тонкой проволоки (0.1—0.3 мм.), сопротивление которой и измеряется (~ 10 —15 ом.), наматывается на изолятор (слюда, стекло, кварц) и помещается в стеклянную или фарфоровую трубку. В некоторых случаях трубка заменяется обработкой изолирующим лаком. Иногда проволока прямо впаивается в стекло или кварц. К ней припаиваются толстые Pt—провода и к последним медные, оканчивающиеся клеммами. Параллельно отводящему и приводящему проводам поставлено еще два таких же провода, которые около термометрической спирали соединяются друг с другом. Они называются компенсатором. Таким образом из термометрической трубки выходят четыре провода: два от измерительной проволоки и два замкнутых на себя.

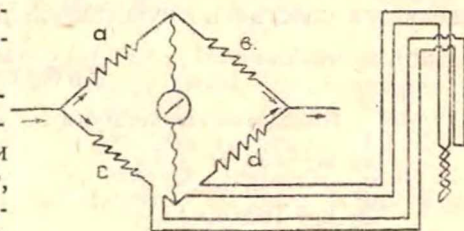
Вторая пара проводов компенсатора служит для учета сопротивления отводящих проводов: сначала измеряют сопротивление измерительной проволоки плюс провода, засим одних проводов компенсатора по второй паре клемм, и вычитают полученное из первого отсчета, или же, как указано ниже, включают компенсатор в определенную ветвь установки.

Самое определение сопротивления производится двояким способом: по схеме мостика Витстона или по компенсационному методу Поггендорфа.

Схема мостика Витстона представляет из себя контур, изображенный на черт. 4.

Если через такой контур протекает ток, в направлениях изображенных стрелками, то в ответвлении с гальванометром тока не будет, если сопротивление четырех отрезков a, b, c и d подобраны так, что

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}.$$

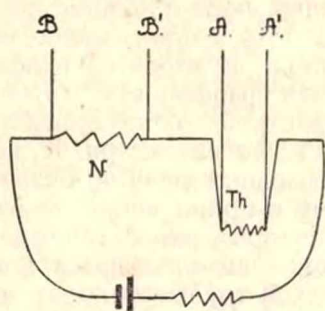


Чертеж 4. Определение сопротивления платинового термометра по схеме мостика Витстона.

При измерении температуры термометром сопротивления он включается, скажем, в отрезок d. Тогда две клеммы компенсатора включают в отрезок с, заключающий кроме того меняемое сопротивление. Сопротивления а и b остаются все время постоянными. Они так же, как и сопротивление с должны быть сделаны из материала, не меняющего проводимости с температурой (манганин, константан и др.). Применяют ток от одного или двух аккумуляторов (2—4 в.).

При измерении подбирают сопротивление с так, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока, и тогда из вышеприведенного соотношения вычисляют сопротивление термометра. Можно также определенным контуром и градуированием гальванометра получить на нем непосредственные отсчеты сопротивления или прямо температуру.

При работе по компенсационному методу термометр сопротивления несколько изменяется в своей конструкции: два провода компенсатора не замыкаются теперь друг на друга, а подводятся также к измерительной проволоке. Термометр включают теперь в одну цепь какого-либо небольшого тока вместе с постоянным и известным сопротивлением N, близким с сопротивлению термометра. Черт. 5.



Черт. 5. Схема измерения температуры по компенсационному методу.

ввления равны.

По полученному тем или иным способом сопротивлению термометра вычисляют его температуру по интерполяционной формуле с помощью специальных таблиц. Для вывода интерполяционной формулы для данного термометра определяют его сопротивление при каких-либо известных температурах.

Точность определения лежит в пределах 0.01° — 0.0001° , что определяется собственно чувствительностью гальванометра.

Измеряют теперь разность потенциалов по компенсационному методу, описанному в электрохимии, между не-включенными клеммами термометра (E_p) и клеммами сопротивления (E_N).

Тогда по закону Ома:

$$I = \frac{E_p}{r} = \frac{E_N}{N},$$

откуда и вычисляют сопротивление термометра r . Можно включить также оба прибора, термометр и сопротивление в особый прибор — дифференциальный гальванометр, показывающий нуль при прохождении тока когда оба сопроти-

Таблица 6.

Стандартные температуры для калибрования термометров.

H_2 к.—252·78	CO_2 возг.— 78·51
N_2 к.—195·81	$CHCl_3$ пл.— 63·5
O_2 к.—183·00	C_6H_5Cl пл.— 45·5
$(C_2H_5)_2O$ пл.—123·5	Hg пл.— 38·87
CS_2 пл.—112·0	Na_2SO_4 превр.+ 32·384
$C_6H_5CH_3$ пл.— 95·0	$C_{10}H_8$ к.+217·96

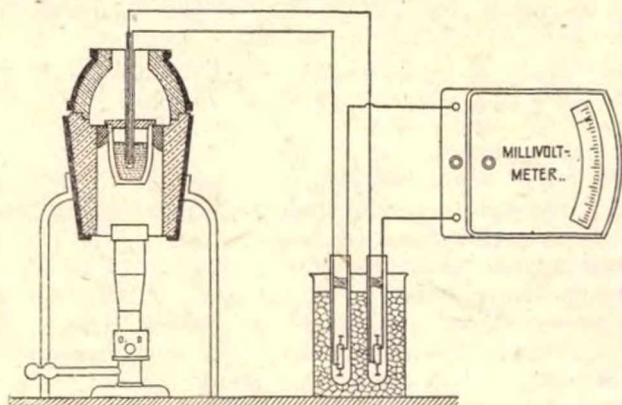
Sn пл.	+231·85
(C ₆ H ₅) ₂ CO к.	+305·9
Cd пл.	+320·95
Zn пл.	+419·45
S к.	+444·60
Sb пл.	+630·5
Ag пл.	+960·5

Au пл.	+1063
Pd пл.	+1557
Pt пл.	+1770
Mo пл.	+2620
W пл.	+3380
C пл.	+3490

4. Термоэлементы.

Если мы имеем цепь проводников, сделанных из различных металлов, спаянных между собой, то разница в температурах спаев вызывает в цепи электрический ток, сила которого определенным образом зависит от разницы температур. Это явление, открытое Зеебеком (1821), было применено для определения температур Ле-Шателье (1887). Цепь обычно представляет из себя две проволоки (0.4—0.6 мм)—термопару—из различных металлов, спаянных между собой, при чем этот спай и помещается в испытываемую среду. Он защищается от химического воздействия среды трубкой—стеклянной, фарфоровой, кварцевой или металлической.

Два других конца соединяются с отводящими проводами, при чем эти места соединения должны иметь одинаковую и постоянную температуру, ибо иначе сила тока будет зависеть не только от температуры спая. Последнее достигается тем, что контакты помещают в среду с постоянной температурой: в стакан с водой, в пары кипящей воды или же в тающий лед, как то и показано на чертеже.



Чертеж 6. Схема термоэлемента.

Отводящие проволоки поступают за сим в гальванометр, при чем и здесь для избежания побочной ЭДС они должны быть сделаны из того же материала, что и клеммы измерительного прибора. Установка с гальванометром дает сравнительно невысокую точность (0.2—1°) и посему при тонких работах определяют не силу тока, а ЭДС по компенсационному методу с нормальным элементом Вестона и аккумулятором.

Термопары бывают из следующих металлов:

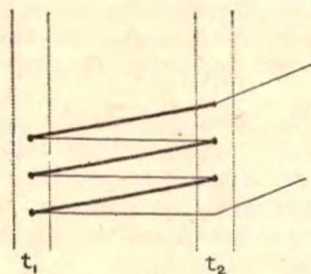
1. Au—Ag (ниже—180°).
2. Константан (60Cu+40Ni)—Fe, Ag, Cu (—190°+700°).

3. Ni—Ni.Cr; C—Ni (до 1000°).

4. Pt—Pt.Rh(10%); Ir—Ir.Ru (1000°—2000°).

Каждая термопара должна быть калибрована, при чем такое калибрование время от времени повторяется, ибо ЭДС от работы изменяется. Калибрование производится или по точным ртутным термометрам, или же по точкам с известной температурой. Для определения температуры для каждого прибора вычисляется интерполяционная формула, при чем для малого промежутка температур это обычно прямая линия.

Главное преимущество термоэлемента — это возможность достижения величайшей точности измерения. Последнее достигается увеличением числа спаев между отрезками измерительной проволоки согласно данной схеме (черт. 7).



Чертеж 7. Схема чувствительного термоэлемента.

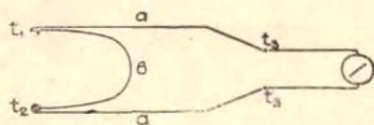
Чувствительность растет пропорционально числу спаев и достигает напр. при 10 константных парах 0.02°. В некоторых точных установках число пар достигает 1000 и чувствительность одной миллионной доли градуса (см. ниже калориметр Ланге).

Весьма часто термоэлементы применяются для измерения разности температур, особенно в адиабатических калориметрах и для определения аллотропических превращений в металлографии.

В таком случае они строятся по схеме черт. 8. Здесь проволоки а и б сделаны из различных металлов.

В случае разности температур спаев t_1 и t_2 в цепи течет термоток. Спаи t_3 должны иметь одинаковую температуру.

Сравнительно редко применяются в физико-химии другие методы определения температур: по характеру испускаемого телом спектра (оптическая пирометрия), по упругости пара жидкости, по расширению металлических и графитовых стержней, по температуре плавления специальной массы, вводимой в измеряемую среду (конуса Зегера) и т. д.



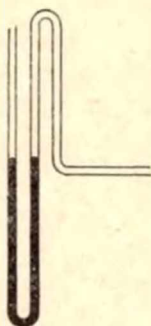
Чертеж 8. Схема дифференциальной термопары.

§ 8. Методы измерения давления.

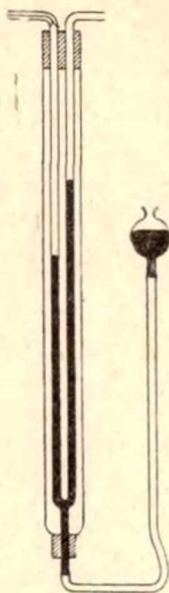
При экспериментальных работах мы интересуемся как абсолютным давлением в приборе, так и разницей давлений в двух разных местах прибора. Абсолютное давление измеряется манометрами, разница давлений дифференциальными манометрами или же вариометрами.

Весьма часто давление в приборе не может быть измерено непосредственно в силу наличия в системе сильно разъедающих веществ. Тогда пользуются так назыв. нулевыми манометрами.

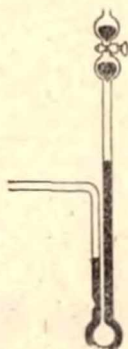
1. Абсолютные манометры.



Чертеж 9.



Чертеж 10.



Чертеж 11.

Манометр представляет из себя вертикальную или же наклонную трубку, наполненную той или иной жидкостью и соединенную с испытуемым сосудом. По высоте поднятия жидкости судят о давлении в приборе. Манометр может быть открытым, т.е. давление измеряется по разнице с атмосферным давлением, или же, так как последнее вообще непостоянно, закрытым, и тогда давление исчисляется на вакуум.

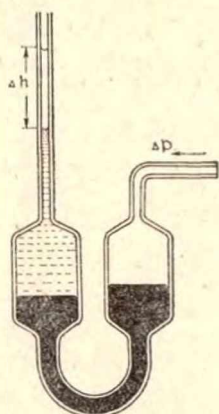
Манометр черт. 11 имеет в верхней закрытой трубке расширение с тонким капилляром. При зарядке барометра ртуть поднимают выше крана, потом его закрывают, и тогда ртуть при малых давлениях в приборе опускается в трубке, оставляя в расширении некоторое количество металла, изолирующего главную массу от загрязнения смазкой крана. Кроме того, в случае неплотности крана, просачивающийся воздух продавит эту ртуть через капилляр, что и будет служить указанием для перезарядки прибора.

Жидкостями, служащими для наполнения манометров, являются ртуть, концентрированная H_2SO_4 , оливковое масло, глицерин, керосин, тетралин, нониловая кислота и бромнафталин. Жидкости, кроме ртути, имеют перед ней преимущество в смысле большей чувствительности в силу меньшего удельного веса, ртуть же применяется там, где желательно избежать растворения газов системы в манометрической жидкости. В последнем случае часто ту или иную жидкость манометра изолируют от измеряемого пространства некоторым количеством ртути.

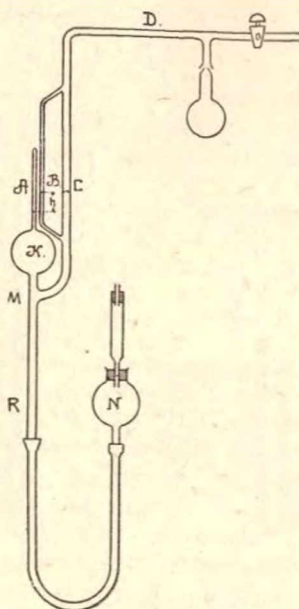
Рис. 12 дает манометр, где масло (слева) изолировано от системы ртутью.

Точное измерение весьма малых давлений производится обычно особыми инструментами. Наиболее популярным из них в химических лабораториях является манометр Мак-Леода (черт. 13).

Он состоит из шара К, емкостью около 400 см³, с припаянным к нему капилляром А длиной в 40 см. и емкостью ~0,25 мм. на один мм. деления. Как объем шара К, так и шкала капилляра А тщательно



Чертеж 12.
Масляный манометр.



Чертеж 13. Манометр
Мак-Леода.

для каждого прибора калибруются. К шару К припаяна трубка R, соединенная каучуком с сосудом N несколько большего объема, чем К и наполняемого весьма чистой ртутью. Трубка R имеет ответвление в М, состоящее из трубки С такого же диаметра, имеющей в свою очередь ответвление В, представляющее из себя капилляр одинакового диаметра с капилляром А. В начале работы сосуд N опускают настолько, чтобы ртуть в R стояла где-либо ниже М, и соединяют D с прибором, в котором хотят измерить вакуум. В результате работы насоса в приборе и в К устанавливается общее весьма малое давление p_x . Если поднимать теперь N, то ртуть начнет заполнять трубку R и когда поднимется выше М, то разединит шар и капилляр А от исследуемого пространства. Теперь в шаре и капилляре изолировано некоторое количество газа, объем которого равен v_1 и давление которого p_x .

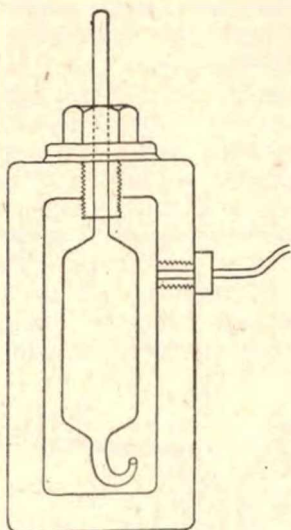
Поднимая N выше, сжимают теперь газ до весьма малого объема в капилляре, который и отсчитывают как v_2 . Ртуть одновременно поднимается и в капилляре В, при чем очевидно газ в А будет находиться под давлением $p + p_x$, если p — разница уровней в А и В. Тогда по закону Бойля-Мариотта:

$$p_x \cdot v_1 = (p + p_x) v_2 = \text{const},$$

откуда легко вычисляется p_x . Прибор позволяет определять давления до 0.0001 мм. Hg.

Давление больше одной атмосферы измеряют в общем по тому же принципу в следующем приборе (черт. 14).

Металлический толстостенный сосуд наполнен ртутью, запирающей толстостенную стеклянную трубку с водородом. О давлении су-



Чертеж 14. Манометр для давлений больше одной атмосферы.

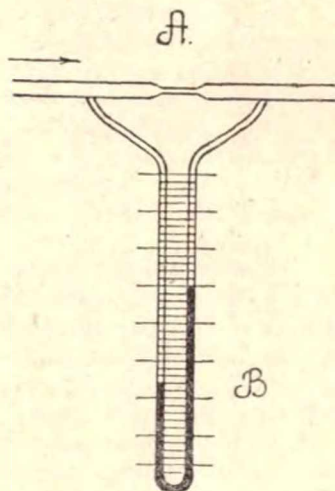
дят по об'ему, занимаемому водородом, и вычисляют его по закону Бойля-Мариотта с поправкой на реальный газ.

Весьма высокие давления (до 20.000 атм.) измеряют по изменению электрического сопротивления металлов (Hg, Pt, Pb, марганец) с давлением.

II. Дифференциальные манометры.

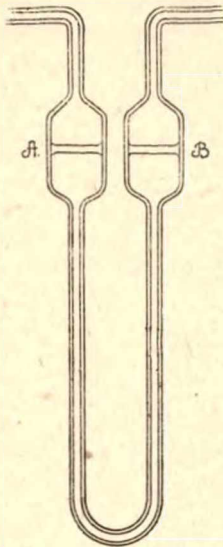
Дифференциальные манометры измеряют разность давлений в различных частях прибора. Наиболее простым и в то же время весьма чувствительным является измеритель скорости газового потока—реометр.

Он представляет из себя U-образную трубку В, оба конца которой соединяются капилляром А. Протекающий через капилляр газ в левом колене оказывает несколько большее давление, чем в правом, при чем разница уровней жидкостей зависит от скорости протекания. Прибор предварительно калибруется на данном газе, при чем измеряют об'ем протекшего газа в зависимости от времени. Иногда капилляров А ставят несколько различных диаметров и снабжают их кранами. Тогда прибор может применяться в весьма широких границах как скоростей, так и количеств протекающего газа.



Чертеж 15. Измеритель скорости газового потока.

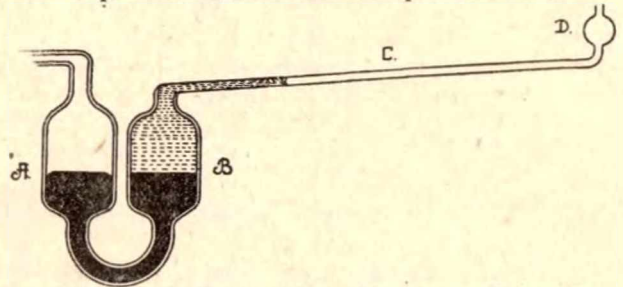
Дифференциальным манометром в узком смысле этого слова является прибор Смитса (1902) (черт. 16).



Чертеж 16. Дифференциальный манометр Смитса.

Измерительной жидкостью здесь является анилин, над ним находится вода, покрытая во избежание испарения слоем масла. Могут быть взяты и другие не смешивающиеся жидкости, но только возможно близкого удельного веса. Из конструкции прибора ясно, что перемещение мениска измерительной жидкости будет значительно больше, чем перемещение мениска в сосуде А. Разница очевидно симбатна разнице поперечных сечений сосуда А и капилляра и антибатна разнице плотностей обеих жидкостей.

Весьма чувствительным прибором является также горизонтальный манометр Гюйгенса.



Чертеж 17. Горизонтальный манометр Гюйгенса.

Если трубку вертикального манометра изогнуть под малым углом к горизонтали, то малое изменение в высоте даст большое перемещение мениска. Сосуды А и В имеют поперечник 3—4 см., трубка С—1,5 мм. При таких размерах разница в давлениях на А и В в 1 мм. даст передвижение ~600 мм. при наклоне капилляра в 10° . Приложимость до 0.01 мм. Hg. Прибор калибруется по манометру Мак-Леода.

На совершенно ином принципе построен манометр Релея (1901), усовершенствованный последующими исследователями (см. черт. 18 и 19).

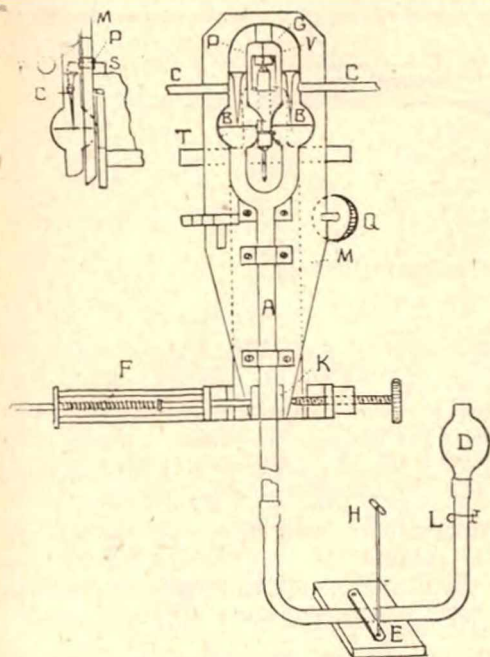
Прибор состоит из двух стеклянных шаров В диаметром 25 см., соединенных между собой U-образной трубкой А.

Последняя наполняется ртутью из сосуда Д, при чем ртуть доходит до стеклянных острий, впаянных в оба шара. Поверхность соприкосновения ртути с острием наблюдается в микроскоп R (черт. 19), при чем призма Т позволяет наблюдать оба соприкосновения одновременно.

Трубки С соединяют прибор с исследуемыми системами.

Прибор может вращаться вокруг оси S, перпендикулярной к плоскости чертежа, посредством винта I. В той же плоскости находится зеркальце G, вращающееся вместе с прибором, при чем угол его вращения определяется отсчетом далеко отстоящей шкалы через подзорную трубу. Поднимая и опуская сосуд Д, устанавливают ртуть так, чтобы она как раз точно прикасалась к остриям. Если теперь дать в оба шара разное давление, то ртуть в одном шаре покроет острие, а в другом от него отойдет. Тогда делают отсчет в трубу и вращением винта I приводят поверхности ртути к прежнему положению. Из нового отсчета по особым таблицам вычисляют угол, на который

повернулся прибор, а следовательно и разницу давлений. Точность прибора $\frac{1}{2000}$ мм. Возможная разница давлений не выше 5 мм.



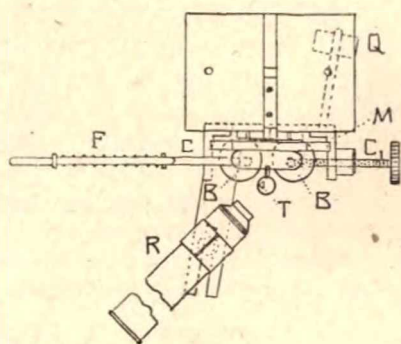
Чертеж 18.

Здесь полукруглый конец манометрической полый трубки выпрямляется при увеличении давления и поворачивает прикрепленное к нему на нити зеркальце. Поворот последнего $\sim 60^\circ$ на 1 атм., чувствительность $\frac{1}{20}$ мм. Такие же приборы применяются и для определения высоких давлений.

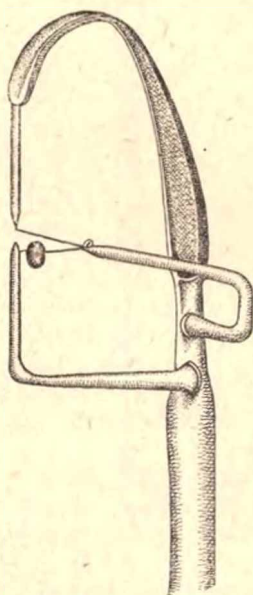
III. Нулевые манометры.

Весьма часто, в случае исследования систем с сильно действующими газами (хлор, бром, фосген, сера и др.), давление в системе измеряется не непосредственно, а путем противопоставления ему одинакового давления извне, которое собственно и измеряется. В таком случае применяются приборы, показывающие только равенство наружного давления и давления в системе. По такому же принципу могут быть сконструированы измерительные приборы и для других явлений — они называются вообще нулевыми инструментами.

Если при исследовании имеется весьма малое количество газа, или если последний действует на жидкости и материал манометра, то применяют приборы, сделанные нацело из стекла или кварца, работающие по принципу обычного металлического манометра Бурдона (черт. 20).

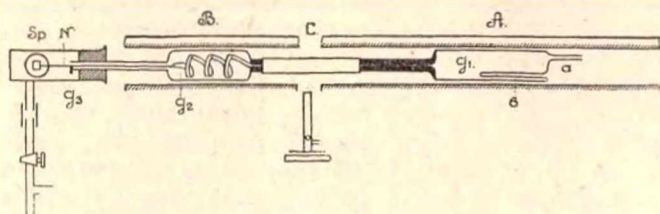


Чертеж 19.



Чертеж 20. Спиральный стеклянный манометр.

Наиболее простой формой нулевого манометра является прибор Прейнера (1913).



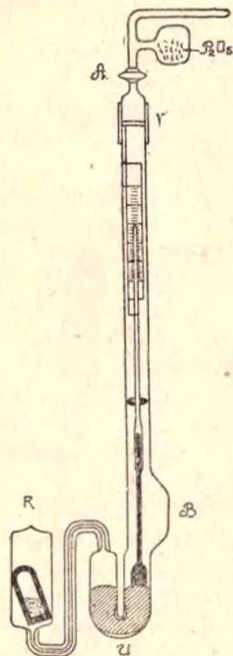
Черт. 21. Нулевой манометр Прейнера.

Он состоит из сосуда G_1 , соединенного с полый кварцевой спиралью, переходящей в палочку, на конце которой прикреплено зеркало Sp . Спираль и палочка заключены в сосуд G_2 , а зеркало в никелевый сосуд G_3 , из которого идет трубка к манометру. Вещество, упругость пара которого хотят измерить (в данном случае — сера), помещается в сосуд G_1 и нагревается до нужной температуры.

Тогда спираль, вследствие увеличения давления, несколько выпрямляется и поворачивает зеркало. Оказывая теперь давление через приводную трубку, приводят зеркало к прежнему положению. Тогда давление внутри прибора равно показываемому манометром.

Своеобразная форма нулевого инструмента была использована Боденштейном (1917) при исследовании равновесия $ZnO + C$ (черт. 22).

Весь прибор до соединения V сделан из кварца, ибо равновесие исследовалось при температурах $600—800^\circ$. Здесь R реакционный сосуд, в U находится расплавленный свинец, на котором плавают графитовый цилиндр, оканчивающийся сверху кварцевой иглой. После зарядки прибора отмечают положение иглы на шкале и за сим, повышая температуру, пускают в ход реакцию, при чем развивающееся давление продвигает иглу несколько вверх. Через кран A нагнетают теперь чистый азот до возвращения иглы в прежнее положение. Очевидно, давление азота равно давлению в реакционном сосуде.



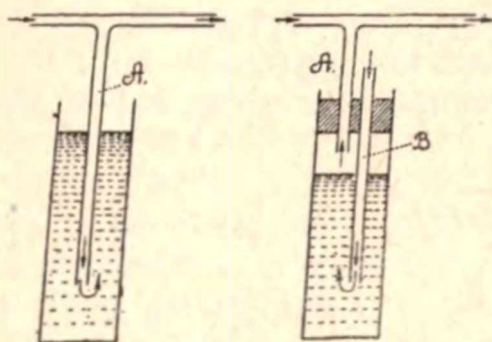
Черт. 22 Нулевой манометр Боденштейна.

§ 9. Измерение объема.

Что касается измерения объемов различных частей установки, то оно производится посредством взвешивания ртути, заполняющей данный объем. Если объем очень велик, то взвешивают воду. По специальным таблицам вводят потом поправку на объем мениска как для ртути, так и для воды.

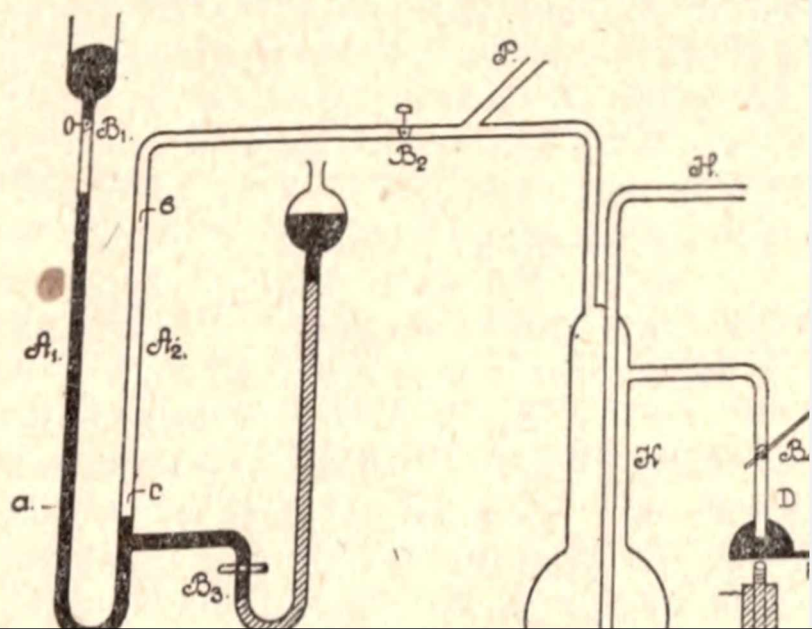
§ 10. Маностаты.

Маностатами называются приборы для поддержания давления в системе. Простейшими приспособлениями являются жидкостные регуляторы (черт. 23).



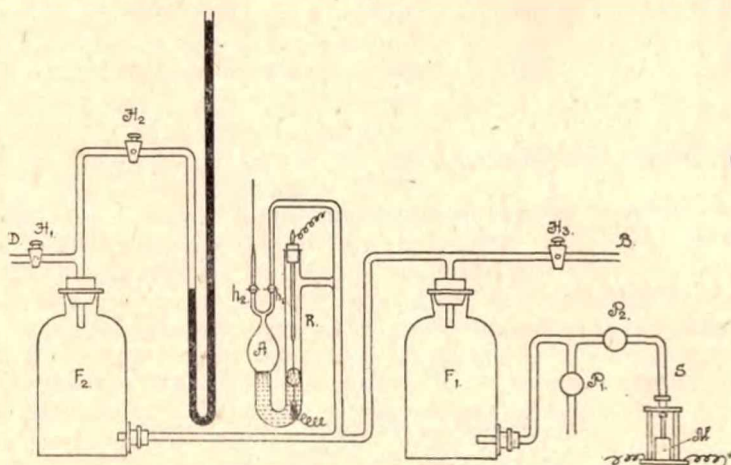
Чертеж 23. Жидкостные маностаты.

Для точных работ пользуются маностатами с регулирующей. Все они основаны на том, что с помощью перемещения ртути в манометре и замыкает или открывает последний. Последний открывает или закрывает краны, ведущие к насосу, или же впускающие в систему атмосферный воздух.



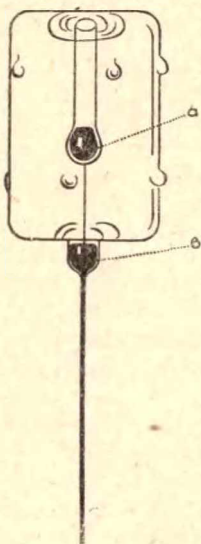
Если работают под повышенным давлением, и надо бороться с увеличением давления, то Р соединяют с нагнетательным насосом, открывают кран В₁ и устанавливают ртуть так, чтобы контакт с был всегда покрыт, а а еле касался. Тогда повышение давления вызовет контакт у а, и электромагнит выпустит часть газа через трубку D. Прибор регулирует давление с точностью до 0,2 мм. Недостатком прибора является сравнительно большая инерция ртутной массы и колебания ее в случае резких толчков изменения давления.

Наиболее совершенным прибором считается маностат Бекмана (1914).



Чертеж 25. Маностат Бекмана.

Главной частью прибора является регулятор AR, нижняя часть которого наполнена метилсилицилатом. Последний весьма устойчив в химическом отношении, остается жидким в широких пределах тем-



Чертеж 26. Поплавок маностата Бекмана.

пературы, имеет высокий удельный вес, весьма малую летучесть и большую диэлектрическую постоянную. В колене R на его поверхности плавает поплавок (черт. 26), представляющий из себя полый стеклянный шарик с углублениями в верхней и нижней части а и b, заполняемыми ртутью. В дно углубления а впаяна платиновая проволока, дающая контакт с ртутью в b. Последнее, в свою очередь, имеет выводную проволоку, погружающуюся в приборе в ртутный контакт. В верхнее углубление входит платиновая проволока другого электрода и устанавливается точно при поверхности ртути.

В колене А находятся два крана h, служащих для установки прибора на определенное давление, при чем первый кран повышает уровень жидкости, ибо соединяет ее с вакуум-насосом, второй понижает, впуская через тонкий капилляр воздух. Сосуды F₁ и F₂ уменьшают возможные толчки давления. Контакты маностатной трубки

идут к электромагниту М, открывающему при работе доступ воздуха в систему, регулируемый капилляром S и точными кранами P_1 и P_2 . Трубка D соединяется с системой и В с насосом. Т.о. в случае падения давления в системе жидкость в колене R поднимется, поплавком замкнет ток, и реле даст доступ воздуха в систему. Повысившееся давление снова опустит поплавок и разомкнет ток. Во время работы вентиль открывается по несколько раз в секунду.

Чтобы пустить маностат в действие, открывают краны H_1 , h_1 и H_3 и закрывают P_1 , P_2 и h_2 . За сим пускают в ход насос и краном P_1 устанавливают на маностате нужное давление. Тогда закрывают h_1 и еще немного P_1 , что вызывает падение давления, замыкание в R тока, работу реле и впуск воздуха. Последний регулируют краном P_2 так, чтобы аппарат работал равномерно. Теперь кранами h_1 и h_2 можно установить давление совершенно точно и окончательно.

Прибор дает для кипящей в системе жидкости колебания температуры кипения не выше 0.01° .

§ 11. Три закона термодинамики.

Все виды энергии могут переходить друг в друга и особенно охотно в тепловую: кинетическая при ударе и трении, объемная при растяжении, поверхностная при уменьшении поверхности, химическая при реакции, электрическая при прохождении тока и лучистая при поглощении. Тепловая переходит в электрическую при явлении Зеебека, в кинетическую в паровой машине. Химическая переходит в электрическую в гальванических элементах и электрическая в кинетическую в моторах. Количественные соотношения, направление перехода и характер происходящего при этом процесса могут быть строго учтены на основании трех законов термодинамики.

I закон есть закон эквивалентности энергий. Он дает возможность выражать различные виды энергии некоторыми эквивалентными величинами.

II закон есть закон направления процесса и возможности его возникновения. Он дает возможность предсказать, произойдет ли при данных условиях процесс, и если да, то в какую именно сторону. Он может быть также трактован как закон прерывистости материи.

III закон есть закон абсолютного значения энтропии. Он позволяет вычислять химическое равновесие, не воспроизводя последнее экспериментально.

Формулировки всех трех законов, как увидим ниже, весьма разнообразны, при неизменном конечно содержании.

§ 12. Первый закон.

Первое наблюдение сделано Румфордом (1798), констатировавшим выделение тепла при сверлении пушки. Это было объяснено меньшей теплоемкостью опилок по сравнению с массивом.

Правильное толкование для аналогичного случая дал впервые Р. Майер (1842) своими работами по теплоемкости газов. Газ имеет различную теплоемкость, если его нагревать при постоянном давлении, т.-е. позволяя свободно расширяться, или если нагревать при постоянном объеме, т.-е. в запаянном сосуде. В первом случае тепла тре-

буется больше для достижения той же температуры, что и во втором. Майер объяснил это тем, что в первом случае газ совершает работу, преодолевая внешнее сопротивление, и что часть тепла и идет на эту работу. Теплота эквивалентна работе. Если A —работа и Q тепло, то

$$A = EQ,$$

где E есть коэффициент пропорциональности, называемый механическим эквивалентом тепла.

Джауль (1840 и последующие) обосновал эту эквивалентность многочисленными и точными опытами. Принцип относящихся сюда приборов состоит в том, что в них затрачивается определенное количество работы обычно на какое-нибудь трение (например слоев жидкости, металлов друг о друга и проч.) и точно учитывается количество выделившейся при этом теплоты.

Как из опытов самого Джауля, так и из данных позднейших исследований, произведенных по всем правилам тончайшей физической методики, для механического эквивалента тепла получается следующее значение:

$$1 \text{ большая калория} = 4,184 \cdot 10^{10} \text{ эргов} = 426,7 \text{ килограммометров} = 41,3 \text{ литроатмосфер} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ лошади. сил.}$$

Хельмгольц (1847) дал широкое обобщение первому закону, установив независимость соотношений от пути, по которому совершается переход энергий друг в друга.

После В. Томсона (1851), давшего термин „энергия“, что значит действующий, сильный, первый закон наконец получил свою окончательную редакцию:

Энергия не творится и не исчезает. Энергия замкнутой системы постоянна.

Таблица 7. Единицы энергии.

	Абсолютные	Электрические		Тепловые	Механические		
	Эрг	Джауль = ватт — — секунда	Киловатт — — час	Грамм — — калория	Литр — — атмосфера	Килограммометр	Лошадиная сила — час
1 Эрг	1	$1 \cdot 10^{-7}$	$0 \cdot 0278 \cdot 10^{-12}$	$0 \cdot 0239 \cdot 10^{-6}$	$987 \cdot 10^{-12}$	$10197 \cdot 10^{-12}$	$0 \cdot 0378 \cdot 10^{-12}$
1 Джауль	$1 \cdot 10^7$	1	$0 \cdot 278 \cdot 10^{-6}$	0.2390	0.00987	0.10197	$0 \cdot 378 \cdot 10^{-6}$
1 Киловатт-час . .	$36 \cdot 0 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 6 \cdot 10^6$	1	$0 \cdot 8597 \cdot 10^6$	35500	$0 \cdot 367 \cdot 10^6$	1.36
1 Грамм-калория	$41 \cdot 842 \cdot 10^6$	4.1842	$1 \cdot 1632 \cdot 10^{-6}$	1	0.04130	0.4267	$1 \cdot 582 \cdot 10^{-6}$
1 Литроатмосфера	$1013 \cdot 3 \cdot 10^6$	101.3	$28 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$	24.214	1	10.383	$38 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$
1 Килограммометр	$98 \cdot 1 \cdot 10^6$	9.806	$2 \cdot 72 \cdot 10^{-6}$	2.3438	0.09678	1	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$
1 Лошадиная сила — час	$26 \cdot 5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 65 \cdot 10^6$	0.7355	$0 \cdot 6329 \cdot 10^6$	26200	$0 \cdot 27 \cdot 10^6$	1
Газовая константа R	$83 \cdot 13 \cdot 10^6$	8.313	$2 \cdot 311 \cdot 10^{-6}$	1.986	0.08204	0.8477	—

§ 13. Математическая формулировка для всех тел.

Энергия обозначается через U . Вся энергия данной системы или тела называется внутренней энергией и состоит из трех частей:

$$U = U_a + U_0 + U_v.$$

U_a — есть та часть энергии, которая доступна и превращению, и измерению. Она есть функция состояния данной системы: $U_a = f(p, v, T$ и каких-либо еще параметров). Так как термодинамика работает с параметрами p, v и T , то другие не будем принимать во внимание. Эта часть энергии называется посему „термодинамически определенной“.

U_0 — есть остаток энергии до абсолютного нуля. Так как достичь такого состояния не можем, то не можем и измерить эту энергию. Посему она называется „термодинамически неопределимой“.

U_v — есть энергия системы, находящейся при абсолютном нуле. Так как мнения относительно ее существования, а тем более роли, расходятся, то мы также не будем ее рассматривать.

Т. о. термодинамика занимается лишь первой частью энергии, которую и будем обозначать через

$$U = f(p, v, T).$$

Если придадим какой-либо системе или телу количество тепла Q , то оно разделится на две части: одна часть пойдет на повышение температуры, на диссоциацию, на изменение агрегатного состояния и проч. В этом случае говорят об изменении внутренней энергии. Другая часть пойдет на преодоление внешнего давления на систему, ибо система будет увеличивать свой объем. Это — совершение внешней работы.

$$Q = U + A,$$

где U — изменение энергии и A — работа.

§ 14. Вывод формулы для работы при изменении объема.



Черт. 27.

Пусть какой-либо газ заключен в цилиндр с поршнем площадью S , при чем он занимает объем v , высота цилиндра h , и поршень испытывает давление p на единицу поверхности. Придадим газу некоторое количество тепла dQ . Тогда газ расширится, поршень поднимется на высоту dh и совершит работу dA . Работа есть произведение силы на путь. Здесь сила pS , путь dh .

$$dA = pS \cdot dh; \text{ Но } S \cdot dh = dv; \text{ Тогда } dA = pdv.$$

§ 15. Закон Джауля.

У идеального газа мы имеем лишь одну энергию — энергию его движения, т. е. кинетическую.

$$\text{Для каждой частицы она} = \frac{m \bar{u}^2}{2}.$$

Для N частиц:

$$U = \frac{N m \bar{u}^2}{2}.$$

Разделим эту формулу на $p v = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2$, тогда получим:

$$\frac{U}{p v} = \frac{3}{2}; \quad \text{т.е. } U = \frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} R T. \quad \text{Или } U = f(T).$$

Энергия идеального газа есть функция только температуры и от объема не зависит.

§ 16. Первый закон для идеальных газов.

$U = f(p, v, T)$. Так как речь идет об идеальном газе, то, очевидно, зная два каких-либо параметра, мы всегда можем из $p v = R T$ получить и значение третьего. Т.е. состояние системы здесь вполне определяется лишь двумя параметрами. Так как все равно, какие параметры взять, то мы будем выбирать всякий раз те, которые для нас будут удобны в том или ином отношении. Сейчас выберем v и T :

$$U = f(v, T).$$

Составляем полный дифференциал по обоим независимым переменным:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

По закону Джауля U не зависит от v , так что:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0.$$

Следовательно, первый член есть нуль и остается

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

По первому закону:

$$dQ = dU + dA.$$

Подставляя сюда выражение для dU , получим

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + dA \dots \dots \dots (1)$$

Если не дать газу совершить работу закрепив поршень, то

$$dA = 0 \text{ и } dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

Отсюда:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

*Но левая часть есть ничто иное как теплоемкость C_v , и так как объем при закрепленном поршне не изменялся, то это теплоемкость при постоянном объеме, т.-е. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v$.

Подставляя в (1) получим $dQ = C_v dT + dA$. И так как $dA = p dv$, то

$$\underline{dQ = C_v dT + p dv.}$$

Это и есть формула первого закона для идеальных газов.

§ 17. Вывод $C_p - C_v = R$.

Будем нагревать теперь газ, давая ему расширяться при постоянном давлении. Дифференцируя формулу Клапейрона при $p = \text{const.}$, получим

$$p dv = R dT.$$

Подставляя в формулу первого закона, имеем

$$dQ = C_v dT + R dT \text{ при } p = \text{const.}$$

Разделим обе части на dT :

$$\frac{dQ}{dT} = C_v + R.$$

Ясно, что здесь мы снова имеем дело с теплоемкостью, но уже при постоянном давлении

$$\frac{dQ}{dT} = C_p = C_v + R.$$

Отсюда

$$\underline{C_p - C_v = R.}$$

Так как теплоемкости суть количества тепла, то следовательно R можно выразить в калориях:

$R = 8,3 \cdot 10^7$ эргов, и так как $1 \text{ б. кал.} = 4,184 \cdot 10^{10}$, то

$$\frac{8,3 \cdot 10^7}{4,184 \cdot 10^{10}} = 0,001986 \text{ больших, или}$$

$$\underline{R = 1,986 \text{ малых калорий.}}$$

Значения теплоемкостей, приведенных в табл. 1 на стр. 3, относятся к теплоемкостям при постоянном объеме, т.-е. это C_v . Чтобы получить из них C_p , надо прибавить 1,986.

Задача.

1. Гремучий газ заключен в цилиндр с поршнем весом в 5 кило. После взрыва поршень поднялся на 12 метров, и выделилось 800 кал. тепла. Каково изменение внутренней энергии смеси?

Реш:

$$Q = U + A; \quad U = Q - A.$$

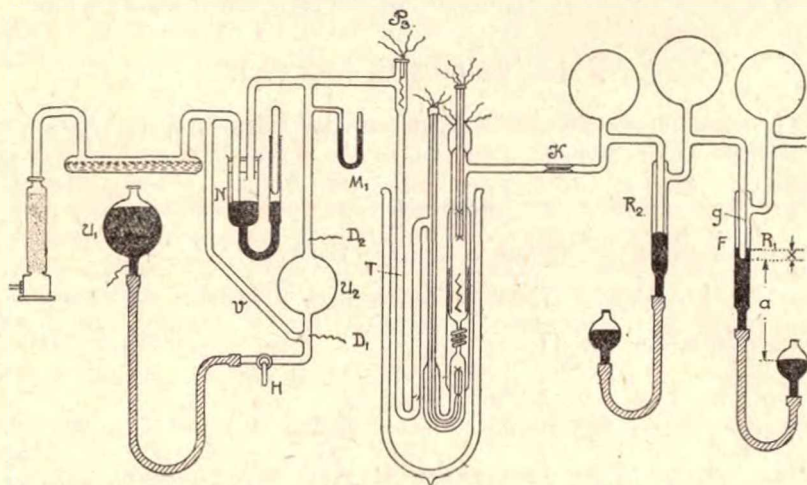
Тепло $Q = -800$ кал. Работа $A = 12.5 = 60$ клметра, т.е.

$$60.2 \cdot 3438 = 140.0628 \text{ кал.}$$

$$U = -800 - 140.0 = -940 \text{ кал.} = -940.4 \cdot 18 \cdot 10^7 = -3.93 \cdot 10^{10} \text{ эргов.}$$

§ 18. Методы определения C_p .

Теплоемкость газов при обыкновенной и низких температурах определяется по методу Шееля и Хеузе (K. Scheel & W. Heuse 1912).



Чертеж 28. Прибор Шееля и Хеузе для определения C_p .

Прибор состоит из трех частей—калориметра в дюаровском сосуде, маностата ($K—R_1$) и установки для контроля количества газа ($U_1—P_3$). Через калориметр в секунду протекает определенное количество газа, которому сообщается тепло током, при чем контролируется температура входящего газа и выходящего. Если придано током тепла Q кал., газа протекло g граммов и разница температур Δt , то очевидно

$$C_p = \frac{Q}{g \Delta t}.$$

Калориметр (черт. 29) представляет из себя стеклянную трубку с посеребренной вакуум-муфтой. Газ входит снизу, где измеряется его температура платиновым термометром P_1 , потом проходит через спираль, поставленную во избежание разрушения трубки от неравномерного нагревания, и попадает через муфты В и С в нагреватель А. Нагреватель состоит из константановой спирали, окруженной медной сеткой. Для лучшего перемешивания последняя находится также и поверх спирали. Температура газа после нагревания измеряется платиновым термометром P_2 . Весь калориметр находится в холодильной смеси той или иной температуры ($CO_2 + \text{спирт}$, жидкий O_2 и др.).

В трубке Т газ принимает температуру смеси. Количество проходящего газа регулируется просветом капилляра К, после которого находится маностат.

Маностат состоит из двух одинаковых приборов R_1 и R_2 , работающих по принципу стр. 25 рис. 23. Шары служат для смягчения толчков.

Количество проходящего газа учитывается установкой левее калориметра. Ртуть из сосуда U_1 переливается в U_2 и вытесняет находящийся там газ. Скорость течения регулируется краном Н, время течения определяется по секундомеру электрическими сигналами: начало от U_1 и D_1 , конец от D_1 и D_2 . Манометр M_1 показывает давление и термометр P_3 температуру протекающего газа, откуда легко вычислить его плотность d . Тогда количество протекающего газа

$$Q = \frac{V \cdot d}{t}, \text{ где } V — \text{объем и } t — \text{время.}$$

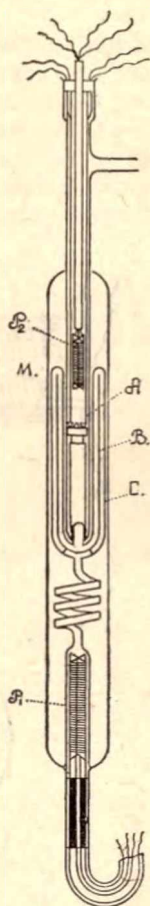
Трубка Н представляет из себя ртутный кран. Газ или воздух, входящий в прибор, проходит через колонку с КОН и концентрированной H_2SO_4 . При опытах с низкими температурами газ проходит еще через длинную U-образную трубку, погруженную в жидкий воздух, для удаления малейших следов влажности.

Совершенно иная конструкция калориметра Хольборна и Хеннинга (Holborn & Henning 1907) для определения C_p при высоких температурах (черт. 30).

Здесь газ предварительно подогревается в печи V, проходит через нагревательную трубку NQ и потом поступает в калориметр, состоящий из трех сосудов L, наполненных серебряными опилками, воспринимающими тепло. Отдав здесь тепло, газ выходит у E_2 в газометр С, где измеряется его количество. Во внутреннем сосуде налито парафиновое масло (2,5 литра), в котором находятся мешалка H_1 , ртутный термометр и термометр сопротивления, по которому ртутный время от времени проверяется. Водяной эквивалент калориметра определяется электрическим путем спиралью B_1 из константана, также находящейся во внутреннем сосуде. Во внешнем сосуде находится репное масло (~ 15 л.), мешалка H_2 и нагревательная спираль B_2 . Масло сначала подогревается газовой горелкой, а за сим его температура регулируется током через B_2 ($\sim 90^\circ$).

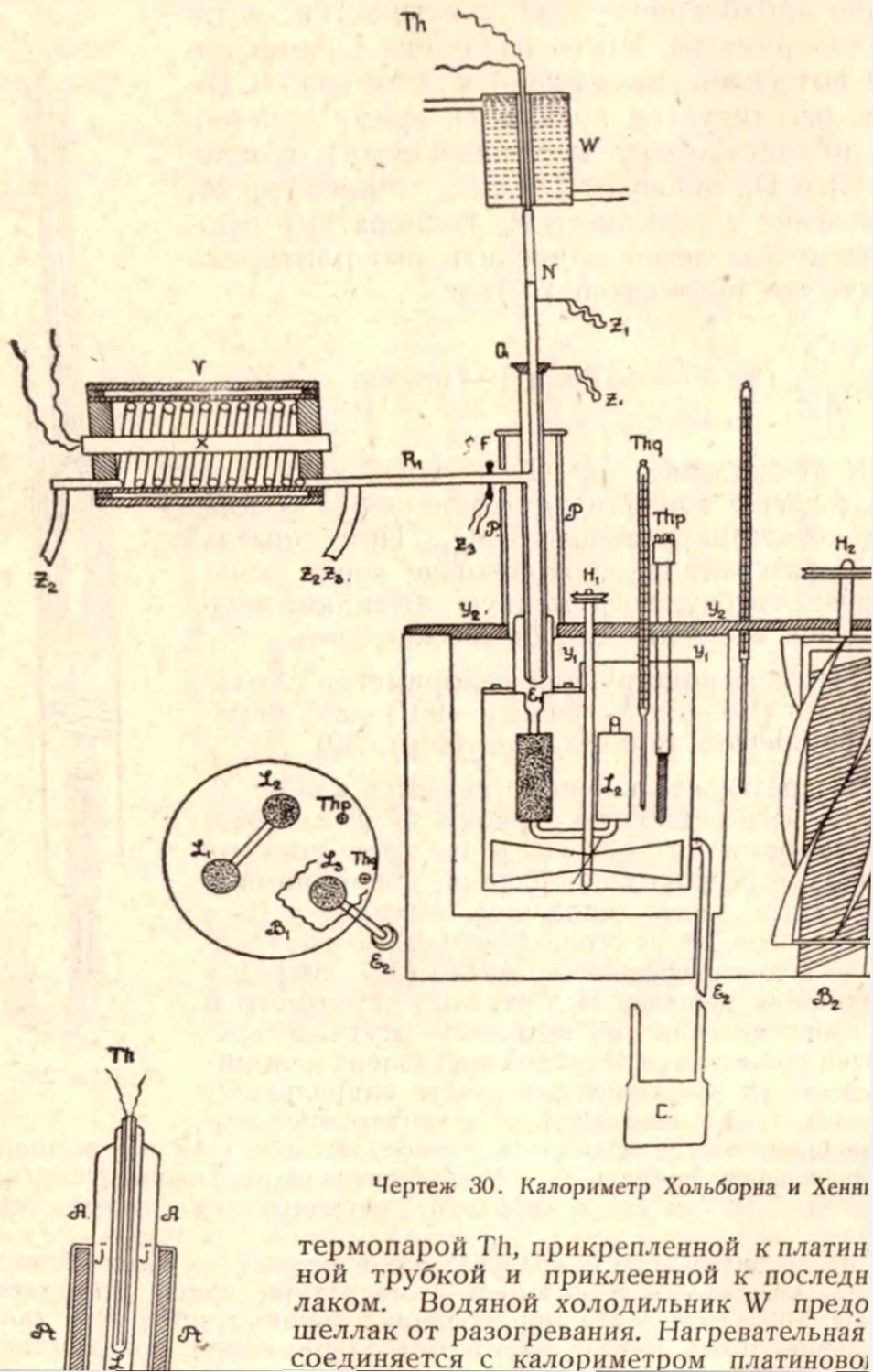
Для предварительного подогрева газа в печи V служит батарея в 32 вольта, дающая ток в 50 ампер. Температура здесь измеряется термометром Th. Отсюда газ по соединительной трубке R_1 , также подогреваемой током через Z_2Z_3 , и благодаря своей эластичности, предохраняющей систему от разрыва вследствие теплового расширения, поступает в трубку NQ для главного нагрева (черт. 31).

Последняя состоит из двух платиновых концентрических трубок II и AA, спаянных вместе у конца D. Нагревательный ток силой в 72 ампера от батареи в 16 вольт входит во внутреннюю трубку через Z_1 у N. У окончания D он переходит на внешнюю трубку и покидает



Чертеж 29.

систему у Q через Z_1 . Обе трубки хорошо изолированы и шамоттовой пробкой у Q. Температура внутри трубки



Чертеж 30. Калориметр Хольборна и Хенни

термопарой Th, прикрепленной к платиновой трубкой и приклеенной к последней лаком. Водяной холодильник W предохраняет от разогревания. Нагревательная соединяется с калориметром платиново

§ 19. Изотермический процесс.

Это есть процесс, идущий при постоянной температуре.

$$T = \text{const.} \quad dT = 0.$$

Заклучим какой-либо идеальный газ в цилиндр, закрытый поршнем. Пусть газ занимает объем v_1 . Начнем теперь нагревать газ так, чтобы температура его оставалась постоянной. Тогда он будет расширяться и после того, как мы придадим ему количество тепла Q , пусть он займет объем v_2 . Расширяясь он совершит некоторую работу, преодолевая внешнее давление на поршень. Эта работа будет строго эквивалентна количеству тепла Q . Зависимость между теплом Q и изменением объема выводится из формулы:

$$dQ = C_v dT + p dv.$$

Так как здесь $T = \text{const.}$, то $dT = 0$ и член $C_v dT$ есть нуль. Тогда:

$$dQ = p dv.$$

Заменяя p его значением из $p v = RT$ получим:

$$dQ = \frac{RT}{v} dv.$$

Интегрируя, получим выражение для конечного количества тепла Q , потребленного при изотермическом процессе:

$$\int dQ = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Так как по закону Бойля-Мариотта

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const.},$$

то

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

и тогда

$$Q = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Это тепло Q может быть выражено и в единицах работы, что ясно уже из

$$dQ = p dv,$$

ибо

$$p dv = dA.$$

Тогда:

$$A = Q = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

§ 20. Максимальная работа.

Если бы газ, расширяясь от объема v_1 до v_2 , не встречал никакого сопротивления (напр. над невесомым поршнем, идущим без трения, был бы вакуум), то он не совершил бы никакой работы. Если бы над

поршнем было некоторое малое давление, то газ совершил бы, преодолевая это малое давление, небольшую работу. Очевидно, чем больше это давление, тем большую работу совершит газ. Наконец если это давление отличается на весьма малую величину от давления в цилиндре, газ, расширяясь, совершит наибольшую работу, возможную при данных условиях.

Последнее обстоятельство является необходимым условием для изотермического процесса: если внешнее давление будет заметно отличаться от давления в цилиндре, то нам не удастся удержать температуру на постоянной высоте. В самом деле, для того, чтобы температура при доставке тепла не повышалась, мы должны подводить его наивозможно медленно. Это достигается тем, что берется источник тепла, температура которого выше температуры газа на весьма незначительную величину. Если теперь внешнее давление будет заметно меньше, чем в цилиндре, то газ быстро расширится, тепло не успеет поступить, и газ охладится.

Т. о. для строгой изотермичности процесса необходимо соблюдение двух условий:

1. Весьма медленной доставки тепла.
2. Весьма малой разницы давлений.

Очевидно, это обусловит и весьма медленное течение всего процесса.

Если мы теперь будем производить бесконечно медленно доставку тепла при бесконечно малой разнице давлений, то процесс будет протекать бесконечно медленно. Если в свою очередь мы исключим побочные влияния несовершенства аппаратуры, т. е. возьмем невесомый поршень, идущий без трения, то мы получим идеальный изотермический процесс. При таких условиях работа, совершаемая газом, будет идти только на преодоление внешнего сопротивления и будет иметь наибольшее при данных условиях значение. Посему она и называется максимальной работой.

Максимальная работа есть работа, совершаемая газом при изотермическом процессе, идущем в идеальных условиях, т. е. при бесконечно медленной доставке тепла, при бесконечно малой разнице давлений и при невесомом поршне, идущем без трения.

Задачи:

1. 4,4 гр. CO_2 занимают объем в 400 см³. при температуре 25° С. После нагревания газ расширяется до 650 см³. при той же температуре. Сколько сообщено тепла?

Реш.: $Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

$$4,4 \text{ гр. } \text{CO}_2 = \frac{4 \cdot 4}{44} = 0,1 \text{ моля};$$

$$T = 273 + 25 = 298^\circ.$$

$$Q = 1,986 \cdot 0,1 \cdot 298 \cdot 2,3 \lg \frac{650}{400} = 28,69 \text{ кал.}$$

2. 1,0 гр. водорода при 180° С занимал объем в 300 см³. После изотермического процесса он занял объем в 320 см³. Какова совершаемая максимальная работа?

Реш.: $A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$; 1,0 водорода = 0,5 моля; $R = 8 \cdot 3 \cdot 10^7$ эргов.

$$A = 8,3 \cdot 10^7 \cdot 0,5 \cdot (273^\circ + 180^\circ) \cdot 2 \cdot 3 \lg \frac{320}{300} = 121 \cdot 2 \cdot 10^7 \text{ эргов.}$$

3.200 см³. O₂ при давлении в 350 мм. при температуре 100° C после изотермического процесса дали давление в одну атмосферу.

а) Какая совершена работа? б) Сколько сообщено тепла?

Реш.: $pv = RTn$. $\frac{350}{760} \cdot 0 \cdot 2 = 0 \cdot 082 \cdot 373 \cdot n$; $n = 0 \cdot 003$ моля.

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,3 \cdot 10^7 \cdot 0,003 \cdot 373 \cdot 2,3 \lg \frac{350}{760} = -7,198 \cdot 10^7 \text{ эргов.}$$

$$Q = - \frac{7,198 \cdot 10^7}{4,18 \cdot 10^7} = -1,717 \text{ кал.}$$

§ 21. Адиабатический процесс.

Это есть процесс, идущий в изолированной системе. Тепло не может ни поступать в систему, ни уйти из нее—система заключена в теплонепроницаемую оболочку (адиабатический—с греческого—непроходимый). Если процесс совершается газом в цилиндре с поршнем, то как цилиндр, так и поршень мыслятся сделанными из непроводящего тепло материала. В идеальном случае поршень идет без трения и не обладает весом.

а) Соотношения между параметрами начального и конечного состояний.

1. Параметры T и v.

В формуле для идеального газа $dQ = C_v dT + p dv$, очевидно dQ есть 0, ибо для адиабатического процесса $Q = 0$.

Тогда

$$-C_v dT = p dv.$$

Заменяем p его значением из $pv = RT$:

$$-C_v dT = \frac{RT}{v} dv.$$

Разделяем переменные

$$-\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_v} \frac{dv}{v}.$$

Так как $C_p - C_v = R$, то

$$-\frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dv}{v}, \text{ или } -\frac{dT}{T} = (C_p/C_v - 1) \frac{dv}{v}.$$

Обозначая C_p/C_v через γ , и интегрируя обе части, получим:

$$-\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}; -\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Коэффициент $\gamma - 1$ перенесем в показатель степени.

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{v_2^{\gamma-1}}{v_1^{\gamma-1}}.$$

Меняем знак перед левой частью, в силу чего дробь первернется

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \ln \frac{v_2^{\gamma-1}}{v_1^{\gamma-1}}.$$

Раз равны логарифмы, то равны и числа:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{v_2^{\gamma-1}}{v_1^{\gamma-1}}.$$

Т.-е.

$$\underline{T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1} = \text{const.}}$$

2. Параметры p и v .

Из формулы Клапейрона имеем:

$$T_1 = \frac{p_1 v_1}{R} \quad \text{и} \quad T_2 = \frac{p_2 v_2}{R}.$$

Подставляя в выведенную формулу, получим:

$$\frac{p_1 v_1}{R} v_1^{\gamma-1} = \frac{p_2 v_2}{R} v_2^{\gamma-1}.$$

И сокращая по R :

$$\underline{p_1 v_1^{\gamma} = p_2 v_2^{\gamma} = \text{const.}}$$

Это формула Пуассона, имеющая большое значение для теплотехники, ибо это уравнение важной кривой—политропы.

3. Параметры T и p .

Определяем объемы из формулы Клапейрона.

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1}; \quad v_2 = \frac{RT_2}{p_2}.$$

Подставляя в формулу Пуассона и сокращая по R , получим:

$$p_1 \frac{T_1^{\gamma}}{p_1^{\gamma}} = p_2 \frac{T_2^{\gamma}}{p_2^{\gamma}}. \quad \text{Т.-е.} \quad \underline{T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma} = \text{const.}}$$

б) Работа при адиабатическом процессе.

1. Изменение температуры.

Если в формуле $dQ = C_v dT + p dv$ принять $Q = 0$,

то очевидно

$$0 = C_v dT + dA \text{ и } dA = -C_v dT.$$

Если температура будет изменяться от T_1 до T_2 , то

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -C_v(T_2 - T_1).$$

Т.е. если при адиабатическом процессе температура повышается ($T_2 > T_1$), то работа отрицательна.

2. Изменение объема.

Из формулы: $T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1}$ определим T_2 :

$$T_2 = \frac{T_1 v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}}, \text{ и подставим в предыдущую формулу.}$$

Тогда

$$A = -C_v \left(\frac{T_1 v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}} - T_1 \right).$$

Вынесем T_1 за скобку и внесем под скобку знак минус:

$$A = C_v T_1 \left(1 - \frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}} \right).$$

Определим C_v из $C_p - C_v = R$:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1.$$

Откуда:

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

Подставляя получаем окончательно:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}} \right).$$

3. Изменение давления.

Вычислим $\frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}}$ из формулы Пуассона:

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma ; \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2^{1/\gamma}}{p_1^{1/\gamma}} ; \quad \frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}} = \frac{p_2^{(\gamma-1)/\gamma}}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}} .$$

Подставим в предыдущую формулу:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{p_2^{(\gamma-1)/\gamma}}{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}} \right) .$$

§ 22 Величина $C_p/C_v = \gamma$.

По формуле Клаузиуса

$$pv = \frac{1}{3} Nmu^2 .$$

По закону Джауля энергия идеального газа есть лишь энергия кинетическая

$$U = \frac{Nmu^2}{2} \quad \text{для одного моля.}$$

Отсюда, как и прежде (стр. 30)

$$pv = \frac{1}{3} Nmu^2 = RT; \quad U = \frac{3}{2} RT .$$

$$dU = \frac{3}{2} R dT \quad \text{и} \quad \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R .$$

Коэффициент $\frac{dU}{dT}$ есть теплоемкость, ибо сравнивая

$$dQ = dU + dA \quad \text{и}$$

$$dQ = C_v dT + pdv ,$$

видим, что

$$dU = C_v dT .$$

Откуда

$$\frac{dU}{dT} = C_v .$$

Тогда

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} (C_p - C_v); \quad 2 C_v = 3 C_p - 3 C_v; \quad 3 C_p = 5 C_v;$$

$$C_p/C_v = \gamma = \frac{5}{3} = 1,66 . . .$$

Экспериментальная проверка полученного значения различными методами дала следующие значения для γ :

Таблица 8. Значения C_p/C_v .

Газ	γ	Газ	γ	Газ	γ	Газ	γ
He	1,67	CO	1,40	Br ₂	1,29	CS ₂	1,20
Ar	1,67	HCl	1,40	N ₂ O	1,27	CHCl ₃	1,15
Hg	1,67	HI	1,40	SO ₂	1,26	C ₂ H ₆ O	1,13
O ₂	1,40	H ₂ O	1,33	H ₂ S	1,33	C ₆ H ₆	1,11
N ₂	1,40	CO ₂	1,30	CH ₄	1,32	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,06
H ₂	1,40	Cl ₂	1,32	C ₂ H ₄	1,24		

Отступления от теоретической величины объясняются почти преимущественно тем, что у полиатомных молекул тепло идет не только на увеличение кинетической энергии молекул, но и на повышение интенсивности колебаний атомов внутри молекулы.

Играет также роль и влияние молекул друг на друга по Фандер-Ваальсу.

Задачи:

1. Газовая смесь сжата адиабатически от 1,82 атм. до 83,5 атм. Первоначальная температура 18°С. Какова конечная температура, если $\gamma = 1,4$?

Реш.: $p_1^{1-\gamma} \cdot T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^\gamma$.

$$1,82^{-0,4} \cdot 291^{1,4} = 83,5^{-0,4} \cdot T_2^{1,4} \quad T_2 = 868,2^\circ.$$

2. Объем газа быстро изменен от 356,3 см³. до 12,6 см³. Первоначальное давление 2,3 атм. Каково конечное давление, если $\gamma = 1,4$?

Реш.: $p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$; $2,3 \cdot 0,3563^{1,4} = p_2 \cdot 0,0126^{1,4}$; $p_2 = 247,6$ атм.

3. Гремучий газ сжат быстро от объема 50 см³. до 3 см³. Температура повысилась от 25° до 571°. Каково значение γ для газа?

Реш.: $T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1}$; $298 \cdot 0,05^{\gamma-1} = 844 \cdot 0,003^{\gamma-1}$; $\gamma = 1,37$.

4. Смесь воздуха и паров бензина взята при температуре 125°С при давлении 1,5 кило на см². Насколько нужно сжать смесь, чтобы произошло воспламенение, температура которого около 550°С?

Реш.: $p_1^{1-\gamma} \cdot T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^\gamma$.

γ возьмем приближенно = 1,2; 1 атм. = 76.13,6 гр. на см.² = 1033,6 гр

1,5 кило будет $\frac{1500}{1033 \cdot 3} = 1,45$ атм.

$$1,45^{-0,2} \cdot 398^{1,2} = p_2^{-0,2} \cdot 823^{1,2}; \quad \underline{p_2 = 113,3 \text{ атм.}}$$

5. Резервуар мины Уайтхеда емкостью 0,25 м³. наполняется воздухом до давления в 100 атм: Начальная температура 20°С. Теплоем-

кость воздуха 4.88 и $\gamma = 1.4$. Сколько нужно отнять теплоты, чтобы мина охладилась до прежней температуры?

Реш.: Вычислим температуру, до которой нагреется мина, если она не будет терять тепло.

$$p_1^{1-\gamma} \cdot T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^\gamma; 1^{1-1.4} \cdot 293^{1.4} = 100^{1-1.4} \cdot T_2^{1.4}. T_2 = 1092^\circ.$$

Вычислим, сколько молей воздуха войдет при этих условиях в мину.

$$pv = RTn; 100 \cdot 250 = 0.082 \cdot 1092 n; n = 278.8 \text{ молей.}$$

Тогда

$$Q = C_v (T_2 - T_1); Q = 4.88 \cdot 278.8 (1092 - 293); Q = 1\,087\,074 \text{ кал.}$$

6. Три моля аргона при 0°C и 3 атмосферах расширяются адиабатно до давления в 0.5 атм. Какова совершенная газом работа, если $\gamma = 1.6$?

$$\text{Реш.: } A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right); \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{0.6}{1.6} = 0.375.$$

$$A = \frac{0.08204 \cdot 3 \cdot 273}{0.6} \left(1 - \frac{0.5^{0.375}}{3^{0.375}} \right); A = 54.69 \text{ литроатм.}$$

§ 23. Изохорный процесс.

Это процесс, идущий при постоянном объеме: $v = \text{const.}; dv = 0$.

$$dQ = C_v dT + p dv; p dv = 0; dQ = C_v dT;$$

$$Q = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (1)$$

Т.-е. перед нами обычная формула для вычисления теплоемкости.

Из уравнения Клапейрона имеем:

$$p_1 v = RT_1 \text{ и } p_2 v = RT_2.$$

Разделив второе на первое получим:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}.$$

Вычитая из обеих частей по единице:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{p_2 - p_1}{p_1}; \text{ т.-е. } T_2 - T_1 = \frac{T_1 (p_2 - p_1)}{p_1}.$$

Подставив отсюда значение $T_2 - T_1$ в формулу (1), получим

$$Q = \frac{C_v T_1}{p_1} (p_2 - p_1).$$

Так как объем здесь постоянен, то при этом процессе газ конечно не совершает никакой работы.

Задачи: 1. Температура 1 куб. метра водорода, находящегося в закрытом сосуде, определяется в 20°C . Давление 2 атм. После нагревания давление в сосуде повысилось до 10 атм. Сколько сообщено тепла и какая стала температура?

$$\text{Реш.: } Q = \frac{C_v T_1}{p_1} (p_2 - p_1);$$

Число молей водорода вычислим по $pV = RTn$.

$$2 \cdot 1000 = 0.082 \cdot 293 \cdot n; \quad n = 83.19 \text{ молей.}$$

$$Q = \frac{4.79 \cdot 83.19 \cdot 293}{2} (10 - 2) = \underline{474\,660 \text{ кал.}}$$

$$Q = C_v (T_2 - T_1) = 4.79 \cdot 83.19 (T_2 - 293) = 474\,660.$$

Откуда $\underline{T_2 = 1465^{\circ}}$.

§ 24. Изобарный процесс.

Это есть процесс, идущий при постоянном давлении. $p = \text{const.}$

$$dQ = C_v dT + p dv; \quad Q = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT + p \int_{v_1}^{v_2} dv.$$

$$Q = C_v (T_2 - T_1) + p (v_2 - v_1) \dots \dots \dots (1)$$

Из формулы Клапейрона имеем:

$$pv_2 = RT_2 \text{ и } pv_1 = RT_1.$$

Вычитая второе из первого и вынося p и R за скобки, получим

$$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2)$$

Подставляя в (1) получим:

$$Q = C_v (T_2 - T_1) + R (T_2 - T_1), \text{ т.-е. } Q = (C_v + R)(T_2 - T_1).$$

Так как $C_p - C_v = R$, то $C_p = R + C_v$, и

$$\underline{Q = C_p (T_2 - T_1)},$$

т.-е. перед нами опять обычная формула для теплоемкости.

Работа при изобарном процессе вычисляется так:

$$dA = p dv; \quad A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv; \quad \underline{A = p(v_2 - v_1)}.$$

Сопоставляя с формулой (2), получим $\underline{A = R(T_2 - T_1)}$.

Задачи: 1. 0,5 м³. О₂ находятся при 20° С и 740 мм. давления. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объем в 3 м³. Определить тепло и работу?
Реш.: $A = p(v_2 - v_1)$.

$$A = \frac{740}{760} (3000 - 500) = \underline{2435,6 \text{ литроатм.}}$$

Число молей по $pv = RTn$; $\frac{740}{760} \cdot 500 = 0,082,293 \cdot n$; $n = 20,25$ молей.

Температура будет: $\frac{T_2}{T_1} = \frac{v_2}{v_1}$; $T_2 = \frac{293,3000}{500} = 1757^\circ$;

$$Q = C_p(T_2 - T_1) = 6 \cdot 8,20,25 (1757 - 293) = \underline{199792 \text{ ,кал.}}$$

§ 25. Эффект Джауля-Томсона.

Если газ будет расширяться в пустоту не встречая никакого сопротивления, то совершаемая им работа равна нулю. Если при этом в систему не будет поступать тепло, то в формуле $dQ = C_v dT + p dv$ как первый, так и третий члены будут равны нулю.

Тогда $C_v dT = 0$ и $T = \text{const.}$, т.е. температура газа при этом остается постоянной.

Однако, это справедливо лишь для идеальных газов — реальные же газы при расширении в пустоту изменяют свою температуру, охлаждаясь или нагреваясь в зависимости от природы газа и первоначальных условий. Этот тепловой эффект и есть эффект Джауля-Томсона (1853). Он объясняется тем, что газ совершает здесь работу против Ван-дер-Ваальсовских сил молекулярного притяжения.

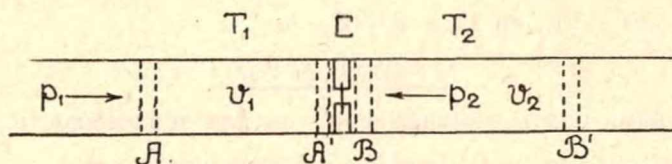
Изменение температуры при расширении реального газа в вакуум пропорционально разности давлений

$$T_2 - T_1 = k(p_2 - p_1),$$

т.е. k есть изменение температуры, когда $p_2 - p_1 =$ одной атмосфере.

§ 26. Вывод основной формулы.

Вычислим работу газа против молекулярного притяжения.



Чертеж 32. Эффект Джауля-Томсона.

Пусть реальный газ заключен в трубку, из непроводящего тепло материала и имеющего посредине перегородку C с весьма малым закрытым отверстием. Справа непосредственно к перегородке прилегает поршень, слева такой же поршень находится в положении A . Объем

от А до С пусть будет v_1 , давление на А снаружи p_1 . Давление на В будет p_2 —несколько меньшее, чем p_1 .

Если мы теперь откроем отверстие в перегородке, то газ начнет продавливаться сквозь него и отодвигать поршень В. Так как $p_2 < p_1$, то газ займет новый несколько больший объем v_2 , и поршни придут в положения А' и В'.

Работа, произведенная слева, будет равна работе, полученной справа, если нет никакого взаимодействия между частицами, т.-е. если бы газ был идеальный. При реальном газе эти работы не равны, ибо газ справа занял больший объем, и, следовательно, расстояния между частицами изменились.

Работа слева:

$$A_1 = \text{путь} \times \text{силу} = v_1 p_1.$$

Работа справа:

$$A_2 = v_2 p_2.$$

Результат обеих работ равен их разности, ибо одна работа произведена в одном направлении, другая же в обратном.

$$A = A_1 - A_2 = p_1 v_1 - p_2 v_2.$$

Эту работу мы можем представить себе как некоторое количество энергии U :

$$A = U.$$

Выберем для U параметры T и v и составим полный дифференциал по всем независимым переменным

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv. \quad \dots \dots \dots (1)$$

Здесь как и прежде (стр. 31) $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v$.

Коэффициент $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ —есть изменение внутренней энергии в зави-

симости только лишь от объема.

Если объем реального газа изменяется на dv , то по Ван-дер-Ваальсу вся работа, совершенная газом, будет:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) dv, \text{ т.-е. } pdv + \frac{a}{v^2} dv.$$

Первый член полученного выражения представляет собой работу против внешнего сопротивления, второй же есть внутренняя работа против притяжения частиц. Это очевидно и есть $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$.

Сделав подстановки в (1), получим:

$$dU = C_v dT + \frac{a}{v^2} dv.$$

Объем у нас изменяется от v_1 до v_2 и температура от T_1 до T_2 .

Отсюда, интегрируя, имеем:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = \\ = C_v (T_2 - T_1) + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right).$$

Или

$$A = p_1 v_1 - p_2 v_2 = U = C_v (T_2 - T_1) + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \quad \dots (1)$$

Вычислим теперь $p_1 v_1$ и $p_2 v_2$ из уравнения Ф-д-Ваальса

$$\left(p_1 + \frac{a}{v_1^2} \right) (v_1 - b) = RT_1.$$

Раскрывая скобки получим

$$p_1 v_1 + \frac{a}{v_1} - p_1 b - \frac{ab}{v_1^2} = RT_1,$$

и аналогично

$$p_2 v_2 + \frac{a}{v_2} - p_2 b - \frac{ab}{v_2^2} = RT_2.$$

Пренебрегая членами $\frac{ab}{v^2}$, как произведением малых a и b и вычитая нижнее из верхнего, получим:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = -\frac{a}{v_1} + p_1 b + RT_1 + \frac{a}{v_2} - p_2 b - RT_2$$

Откуда

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) + b(p_1 - p_2) + R(T_1 - T_2).$$

Подставляя это в (1) получим:

$$a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) + b(p_1 - p_2) + R(T_1 - T_2) = C_v (T_2 - T_1) + \\ + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

Перемена знака у пятого члена, перенос его влево и сложение с первым даст

$$2a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right).$$

Перемена знака у третьего члена, перенос его вправо и сложение с четвертым даст:

$$(R + C_v)(T_2 - T_1).$$

И так как $C_p - C_v = R$, то получим:

$$(R + C_v)(T_2 - T_1) = C_p (T_2 - T_1).$$

Подставляя преобразованное во (2) получим:

$$2a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) + b(p_1 - p_2) = C_p(T_2 - T_1) \quad \dots \quad (3)$$

Объемы в первом члене заменим их значениями из уравнения Клапейрона (ради простоты, ибо уже раз Ф.-д.-Ваальсовские поправки введены):

$$v_2 = \frac{RT_2}{p_2} \text{ и } v_1 = \frac{RT_1}{p_1}.$$

Тогда получим для первого члена

$$2a \left(\frac{p_2}{RT_2} - \frac{p_1}{RT_1} \right).$$

Пренебрегаем также и разницей температур T_2 и T_1 , считая обе за T_2 и вынося RT_2 за скобку:

$$\frac{2a}{RT_2} (p_2 - p_1).$$

Переменим знак у второго члена (3) и произведем вычитание:

$$\frac{2a}{RT_2} (p_2 - p_1) - b(p_2 - p_1) = C_p(T_2 - T_1); \left(\frac{2a}{RT_2} - b \right) (p_2 - p_1) = C_p(T_2 - T_1).$$

Величины a , b и R выражаются обычно в литро-атмосферах, величины же C_p в калориях. Для того, чтобы можно было их сравнивать, переведем все в калории. Тогда

$$\left(\frac{2a}{RT_2} - b \right) (p_2 - p_1) \cdot 24,2 = C_p(T_2 - T_1).$$

Что легко преобразуется в

$$\frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT_2} - b \right) \cdot 24,2 = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}.$$

Но $T_2 - T_1 = k(p_2 - p_1)$. Тогда окончательно

$$k = \frac{24,2}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Для воздуха при различных температурах получаем следующие значения для k , взятого здесь для изменения давления от 204 до 1 атм.

Таблица 9.
Эффект Джауля-Томсона для воздуха

t°	204 к.	t°	204 к.
0°	44,6	-50°	66,4
-10°	48,2	-60°	72,5
-20°	52,1	-70°	79,5
-30°	56,4	-80°	88,2
-40°	61,1	-90°	99,2

Эффект Джауля-Томсона может быть положителен, отрицателен или равен нулю. В последнем случае очевидно

$$\frac{2a}{RT} - b = 0, \text{ откуда } T = \frac{2a}{Rb}.$$

Температура, при которой $k=0$, называется „инверсионной“. Зная значения a и b , можем эту температуру вычислить

Газ	T инверс.
H ₂	200°
O ₂	1063°
CO ₂	1073°

Ясно, что выше инверсионной температуры k будет отрицательно, ибо $\frac{2a}{RT} - b$ будет меньше нуля, и ниже будет положительно.

Если газ будет расширяться выше инверсионной температуры, то $p_1 > p_2$ и $p_2 - p_1$ отрицательно. Умножая на отрицательное k , из формулы $T_2 - T_1 = k(p_2 - p_1)$, получим $T_2 - T_1$ положительным. Т.-е. $T_2 > T_1$, и газ нагревается. Очевидно, при расширении ниже инверсионной он будет охлаждаться.

Таким образом, водород (и гелий) при комнатной температуре будет нагреваться, расширяясь под меньшее давление, ибо у него инверсионная температура ниже комнатной, другие же газы—охлаждаться.

Явление утилизируется технически в машинах типа Линде для приготовления жидкого воздуха и других газов. Водород прежде чем быть пущенным в машину Линде должен быть охлажден до -73° с лишним, т.-е. несколько ниже инверсионной температуры.

Задачи: 1. Вычислить эффект Джауля-Томсона для кислорода для расширения его от 100 атм. до одной при 0°C , если $a=1,36$ $b=0,0316$ и $C_p=6,9$?

$$\text{Реш.: } k = \frac{24 \cdot 2}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Для одной атмосферы

$$k = \frac{24 \cdot 2}{6,9} \left(\frac{2,1,36}{0,0821 \cdot 273} - 0,0316 \right) = 0,31.$$

Для 99 атмосфер $k = 0,31 \cdot 99 = \underline{30,69^\circ}$.

2. Вычислить эффект Джауля-Томсона для водорода, если он расширяется от 10-ти до 1 атм. при 20°C , если $a=0,19$, $b=0,023$ и $C_p=6,8$?

$$\text{Реш.: } k = \frac{24 \cdot 2}{6,8} \left(\frac{2,0,19}{0,0821 \cdot 293} - 0,023 \right) = \underline{0,231^\circ}.$$

Основные понятия термохимии.

§ 27. Тепловой эффект.

Энергия той или иной системы есть функция ее состояния. Последнее зависит лишь от параметров, если в системе происходят физические процессы. Если во время перехода системы из одного состояния в другое произойдет химический процесс, то ее энергия изменится резко и на значительную величину. Эта величина характеризуется теплом, выделившимся или поглощенным при химическом изменении.

Если нагревать гремучий газ при низкой температуре, то энергия системы будет изменяться равномерно, нагревание же при высокой температуре может дать повод к началу образования воды, которое пойдет весьма быстро и с значительным выделением тепла. То же можно сказать и о нагревании смеси железа с серой.

Т. о. прореагировавшая смесь от не прореагировавшей отличается не только химическим составом, но и значительной разницей в содержании энергии, что собственно и составляет отличие „физических“ процессов от „химических“.

Выделившееся тепло, вообще говоря, повысит температуру системы и увеличит ее объем. Для более удобного учета этого тепла мы ведем реакцию при постоянной температуре.

Количество выделившегося при реакции тепла будет, очевидно, пропорционально прореагировавшим массам вещества и посему для сравнения необходимо учитывать тепло на определенные сравнимые количества вещества. Обычно его рассчитывают на грамм-молекулу.

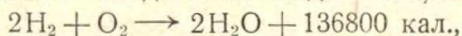
Это и будет тепловой эффект.

Тепловой эффект есть количество тепла, выделившегося при реакции, прошедшей при постоянной температуре так, что исходные вещества прореагировали в грамм-молекулярных количествах.

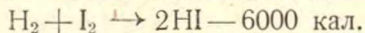
§ 28. Знак теплового эффекта.

Реакции бывают:

экзотермические — когда тепло выделяется, например:



эндотермические — когда тепло поглощается:



Это разделение условное, ибо громадное большинство реакций (и особенно, те, которые нас постоянно будут интересовать) обратимы. Разложение воды при высокой температуре есть реакция эндотермическая, так же как разложение HI есть реакция экзотермическая.

Т. о. знак теплового эффекта определяется направлением реакции в данный момент, а не ее природой.

§ 29. Тепловой эффект при постоянном объеме и при постоянном давлении.

Различают тепловой эффект при постоянном объеме Q_v и постоянном давлении Q_p . Разница между ними, вообще говоря, очень

мала, особенно когда реакция идет между жидкими или твердыми веществами. В случае газовых реакций это различие становится заметным, однако оно все же весьма мало сравнительно с самим тепловым эффектом.

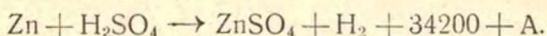
Наибольшую внешнюю работу мы имеем в случае образования газа при реакции, но даже и здесь работа незначительна.

Если при реакции выделяется моль газа, то он совершает следующую внешнюю работу:

$A = p(v_2 - v_1)$, где v_1 объем жидкой фазы и v_2 газообразной.

Пренебрегая малым v_1 по сравнению с v_2 , имеем: $A = pv_2$ или вообще $A = pv = RT = 1,986T$.

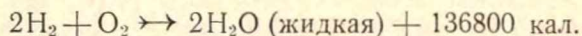
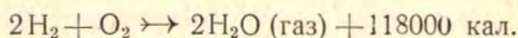
Для реакции цинка с H_2SO_4 имеем:



Если реакция идет при обыкновенной температуре, то $A = 1,986 \cdot 291 = 577,6$ кал., т.-е. около $1/70$ всего теплового эффекта. Нижеприводимые тепловые эффекты суть Q_p .

§ 30. Зависимость Q от агрегатного состояния.

Тепловой эффект имеет различное значение в зависимости от: 1. агрегатного состояния реагентов, 2. среды, в которой идет реакция и 3. температуры во время процесса. Напр.:



Различие в общем случае обуславливается скрытыми теплотами перехода из одного агрегатного состояния в другое.

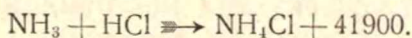
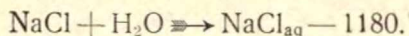
Чтобы не писать словами агрегатное состояние, вводят обычно в формулы какие-либо символические обозначения. Мы будем обозначать: H_2O — газ, H_2O — жидкость, $\underline{H_2O}$ — твердое тело.

§ 31. Зависимость Q от среды.

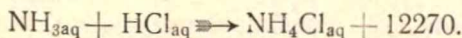
В идеальном случае полной индифферентности среды она не должна влиять на тепловой эффект. Однако обычно как исходные продукты, так и получающиеся растворяются в среде, при чем это растворение сопровождается особым тепловым эффектом, называемым теплотой растворения.

Теплота растворения есть тепло, выделяющееся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Практически это количество определяется около 200 молей.



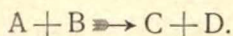
В то время как



§ 32. Зависимость Q от температуры.

1. Уравнение Кирхгофа.

Возьмем какую-либо химическую реакцию



Пусть теплоемкости левых веществ будут C_1 , правых C_2 .

Если реакция пройдет при температуре T , то тепловой эффект будет Q . Если же при температуре $T + dT$, то эффект будет $Q + dQ$. Проведем реакцию двумя путями:

I путь. Манипуляция 1. Произвожу процесс при температуре T . Выделяется Q .

Манипуляция 2. Нагреваю продукты на dT . Затрачивается тепло $\Sigma C_2 dT$.

Суммарный эффект $Q - \Sigma C_2 dT$.

II путь. Манипуляция 1. Нагреваю на dT исходные вещества. Затрачивается тепло $\Sigma C_1 dT$.

Манипуляция 2. Произвожу процесс при $T + dT$. Выделяется $Q + dQ$.

Суммарный эффект $Q + dQ - \Sigma C_1 dT$.

Так как оба пути приводят к тому же самому состоянию, то очевидно эффекты равны.

$$Q - \Sigma C_2 dT = Q + dQ - \Sigma C_1 dT.$$

Сокращая Q и перенося члены, получим

$$dQ = \Sigma C_1 dT - \Sigma C_2 dT.$$

Откуда

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma C_1 - \Sigma C_2.$$

Это и есть уравнение Кирхгофа.

Температурный коэффициент теплового эффекта равен разности сумм теплоемкостей исходных веществ и сумм теплоемкостей получающихся веществ.

Условимся раз навсегда при суммировании величин, относящихся к веществам химического равновесия, значения для исчезающих веществ брать отрицательными и для получающихся положительными. Тогда

$$\Sigma C = -C_1 - C_1' + C_2 + C_2' = -\Sigma C_1 + \Sigma C_2.$$

Очевидно

$$\Sigma C_1 - \Sigma C_2 = -\Sigma C,$$

и уравнение Кирхгофа принимает следующий вид:

$$\frac{dQ}{dT} = -\Sigma C.$$

2. Зависимость в виде ряда.

Зависимость теплоемкости от температуры на некотором промежутке, не близком к абсолютному нулю, может быть выражена рядом:

$$C = C_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$$

Вычислим ΣC и подставим в формулу Кирхгофа.

$$\Sigma C_1 = \Sigma C_0' + \Sigma a'T + \Sigma b'T^2 + \dots$$

$$- \Sigma C_2 = - \Sigma C_0'' - \Sigma a''T - \Sigma b''T^2 - \dots$$

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma C_0' + \Sigma a'T + \Sigma b'T^2 - \Sigma C_0'' - \Sigma a''T - \Sigma b''T^2 - \dots$$

Вынесем за скобку коэффициенты при одинаковых степенях T :

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma C_0' - \Sigma C_0'' + (\Sigma a' - \Sigma a'')T + (\Sigma b' - \Sigma b'')T^2 + \dots$$

Обозначим ради краткости

$$\Sigma C_0' - \Sigma C_0'' = \alpha; \Sigma a' - \Sigma a'' = 2\beta, \text{ и } \Sigma b' - \Sigma b'' = 3\gamma.$$

Тогда

$$\frac{dQ}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

Разделяем переменные и интегрируем:

$$dQ = \alpha dT + 2\beta T dT + 3\gamma T^2 dT + \dots$$

$$\int dQ = \int \alpha dT + \int 2\beta T dT + \int 3\gamma T^2 dT.$$

$$Q = \alpha T + 2\beta \frac{T^2}{2} + 3\gamma \frac{T^3}{3} + C.$$

Определяем константу интегрирования C . Если

$$T = 0, \text{ то } Q = C, \text{ т.е. } C \text{ есть } Q_0.$$

Тогда

$$Q = \alpha T + 2\beta \frac{T^2}{2} + 3\gamma \frac{T^3}{3} + Q_0.$$

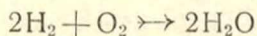
Сокращая получим:

$$\underline{Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots}$$

Для того, чтобы можно было вычислять по данному уравнению, нам необходимо знать зависимость теплоемкостей от температуры — тогда мы получим α , β , γ и т. д., и кроме того знать тепловой эффект при какой-либо температуре, ибо отсюда вычислим Q_0 .

Задачи:

1. Тепловой эффект реакции образования воды



при 17°С равен 114580 кал. Зависимость теплоемкостей от температуры выражается следующими уравнениями:

$$\text{H}_2; C_v = 4.52 + 9.0 \cdot 10^{-4} T.$$

$$\text{O}_2; C_v = 4.52 + 1.0 \cdot 10^{-3} T.$$

$$\text{H}_2\text{O}; C_v = 6.8 - 1.9 \cdot 10^{-3} T + 2.22 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Каково значение теплового эффекта при 2000° абс.?

$$\text{Реш.: } Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

Определим α , β , γ из формулы теплоемкостей.

$$\alpha = \Sigma C_0' - \Sigma C_0''; \Sigma C_0' = 2.4 \cdot 52 + 4.52 = 13.56. \quad \Sigma C_0'' = 2.6 \cdot 8 = 13.6.$$

$$\alpha = -0.04.$$

$$\beta = \frac{\Sigma a' - \Sigma a''}{2}; \Sigma a' = 2.9 \cdot 0.10^{-4} + 1.0 \cdot 10^{-3} = 2.8 \cdot 10^{-3}.$$

$$\Sigma a'' = -2.1 \cdot 9 \cdot 10^{-3} = -3.8 \cdot 10^{-3}.$$

$$\Sigma a' - \Sigma a'' = 6.6 \cdot 10^{-3};$$

$$\beta = 3.3 \cdot 10^{-3}.$$

$$\gamma = \frac{\Sigma b' - \Sigma b''}{3}; \Sigma b' = 0; \Sigma b'' = 2.2 \cdot 22 \cdot 10^{-6} = 4.44 \cdot 10^{-6}.$$

$$\gamma = -1.48 \cdot 10^{-6}.$$

Тогда формула принимает следующий вид:

$$Q = Q_0 - 0.04T + 3.3 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.48 \cdot 10^{-6} T^3 + \dots$$

Определим Q_0 из известного теплового эффекта:

$$114580 = Q_0 - 0.04 \cdot 290 + 3.3 \cdot 10^{-3} \cdot 290^2 - 1.48 \cdot 10^{-6} \cdot 290^3 + \dots$$

Откуда $Q_0 = 114350$ кал.

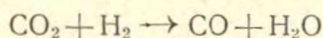
Решаем задачу:

$$Q = 114350 - 0.04 \cdot 2000 + 3.3 \cdot 10^{-3} \cdot 2000^2 - 1.48 \cdot 10^{-6} \cdot 2000^3 + \dots$$

Откуда

$$Q = 115640 \text{ кал.}$$

2. Вычислить тепловой эффект реакции водяного газа



для 1000°С, если Q при 17°С равен — 9280 кал., и зависимости теплоемкости от температуры выражаются следующими уравнениями:

$$\text{CO}_2; C = 5.02 + 7.1 \cdot 10^{-3} T - 1.86 \cdot 10^{-6} T^2.$$

$$\text{H}_2; C = 4.52 + 9.0 \cdot 10^{-4} T.$$

$$\text{CO}; C = 4.52 + 1.0 \cdot 10^{-3} T.$$

$$\text{H}_2\text{O}; C = 6.8 - 1.9 \cdot 10^{-3} T + 2.22 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Реш.: $Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$

Вычисляем α , β , γ , подобно предыдущему:

$$\alpha = \Sigma C_0' - \Sigma C_0''; \alpha = (5.02 + 4.52) - (6.8 + 4.52). \quad \underline{\alpha = -1.78.}$$

$$\beta = \frac{\Sigma a' - \Sigma a''}{2}; \Sigma a' = 7.1 \cdot 10^{-3} + 9.0 \cdot 10^{-4} = 8.29 \cdot 10^{-4}.$$

$$\Sigma a'' = -1.9 \cdot 10^{-3} + 10^{-3} = -0.9 \cdot 10^{-3}.$$

$$\Sigma a' - \Sigma a'' = 8.38 \cdot 10^{-4}; \quad \underline{\beta = 4.19 \cdot 10^{-4}.}$$

$$\gamma = \frac{\Sigma b' - \Sigma b''}{3}; \Sigma b' = -1.86 \cdot 10^{-6}; \Sigma b'' = 2.22 \cdot 10^{-6}; \Sigma b' - \Sigma b'' = -4.08 \cdot 10^{-6}.$$

$$\underline{\gamma = -1.36 \cdot 10^{-6}.}$$

Тогда формула принимает следующий вид:

$$Q = Q_0 - 1.78 T + 4.19 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.36 \cdot 10^{-6} T^3 + \dots$$

Вычисляем Q_0 :

$$-9280 = Q_0 - 1.78 \cdot 290 + 4.19 \cdot 10^{-4} \cdot 290^2 - 1.36 \cdot 10^{-6} \cdot 290^3 + \dots$$

Откуда $Q_0 = -8766$ кал.

Решаем задачу:

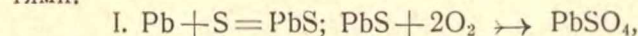
$$Q = -8766 - 1.78 \cdot 1273 + 4.19 \cdot 10^{-4} \cdot 1273^2 - 1.36 \cdot 10^{-6} \cdot 1273^3 + \dots$$

Откуда $\underline{Q = -13158}$ кал.

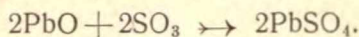
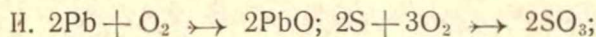
§ 33. Закон Хесса (1840).

Тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому реакция шла.

Например, PbSO_4 может быть получен из Pb , S и 2O_2 двумя путями:

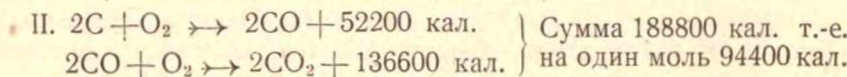
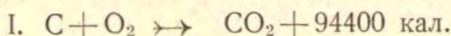


или



В обоих случаях суммарный тепловой эффект на моль один и тот же, именно 216210 кал.

CO_2 также может быть получена двумя путями:

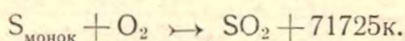
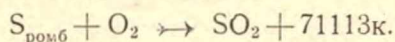


Закон Хесса позволяет вычислять тепловые эффекты тех реакций, которые не могут быть воспроизведены в калориметре, ибо для этого реакция должна:

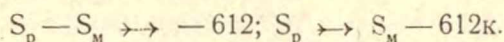
1. Быть простой.
2. Протекать с достаточной скоростью.
3. Протекать при комнатной, или вблизи этой, температуре.

Этим условиям удовлетворяют лишь немногие реакции, и посему тепловой эффект очень часто вычисляется.

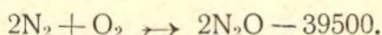
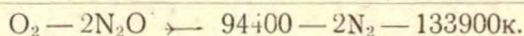
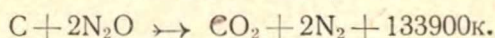
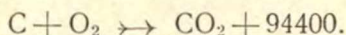
Так, например, тепловой эффект реакции превращения ромбической серы в моноклиническую не может быть учтен в калориметре, ибо превращение идет чрезвычайно медленно, и посему тепло рассеивается. В то время как горение как той, так и другой модификации протекает с достаточной быстротой.



Вычитая нижнее из верхнего, получаем:



Реакция образования закиси азота из элементов протекает с достаточной скоростью лишь при весьма высоких температурах и посему ее тепловой эффект также вычисляется:



Калориметрия.

§ 34. Общие принципы.

Калориметрами называются приборы, в которых определяются теплосмекости и тепловые эффекты.

В первом случае исследуемое вещество подогревается до некоторой высокой температуры и за сим помещается в калориметр. Здесь оно отдает часть своего тепла воспринимающей среде, и это тепло точно учитывается.

При определении тепловых эффектов в калориметре воспроизводится какой-либо процесс и учитывается количество выделившегося тепла.

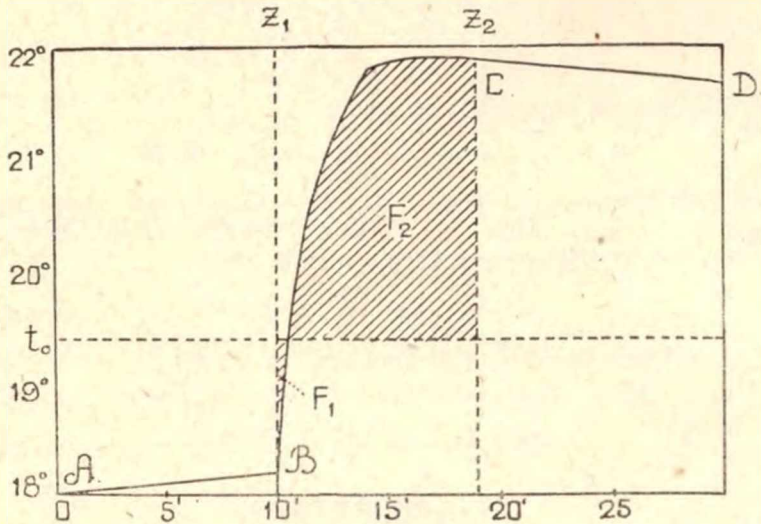
Камера калориметра, в которой находится во время исследования испытуемая система, представляет из себя небольшой сосуд, сделанный из Pt, Ni или же позолоченного Ag. В настоящее время во многих случаях берут стеклянные дюаровские сосуды. Тепло, выделяющееся в камере, воспринимается каким-либо веществом, по возможности обладающим хорошей теплопроводностью и малой теплоемкостью. В качестве воспринимающих сред берут воду, толуол, ксилол, парафиновое масло, ртуть, медь, алюминий, серебро и лед. Количество выделившегося тепла учитывается по повышению температуры или же по изменению объема воспринимающей среды (у льда). Температура измеряется большею частью бекмановскими термометрами или же при очень точных исследованиях термометрами сопротивления и термопарами.

Воспринимающая среда весьма тщательно изолируется от окружающего пространства каким-либо материалом, плохо проводящим

тепло (войлок, пробка и др.), и кроме того учитывается происходящая все же при опыте теплопотеря.

С этой целью весь эксперимент подразделяется на три периода: начальный период, главный и последующий.

В начальном периоде измеряют изменение температуры со временем до эксперимента, в главном во время эксперимента и в последующем по окончании опыта. В результате получают такой график.



Чертеж 33. Температурный ход калориметрического опыта.

Здесь на ординате отложены температуры, на абсциссе — времена. Полученная кривая состоит из трех частей: АВ — начальный период, ВС — главный, СД — последующий, Z_1 — начало эксперимента, Z_2 — его конец, t_0 — температура окружающей среды.

Вычисление температуры совершается следующим образом. Если мы помещаем какое-либо нагретое тело в среду с низшей температурой, то оно начинает терять тепло. Этот процесс управляется законом охлаждения Ньютона, согласно которому скорость охлаждения пропорциональна разности температур:

$$\frac{dt}{dZ} = -a(t - t_0),$$

где t — температура системы, Z — время, a — фактор пропорциональности и t_0 — температура среды. Знак минус потому, что с увеличением Z температура понижается. Отсюда

$$t' = -a \int_{Z_1}^{Z_2} (t - t_0) dZ.$$

Здесь t' есть изменение температуры калориметра вследствие обмена теплом со средой за время главного периода. На графике это будет разность площадей F_2 и F_1 , ибо вначале калориметр нагревается, а по достижении температуры среды он будет охлаждаться. Площади измеряются планиметром или же взвешиванием вырезанных кусков

бумаги и учетом площади прямоугольника той же бумаги того же веса.

В настоящее время при точной калориметрической установке избегают теплотери, поддерживая температуру окружающей среды на той же высоте, что и в калориметре. Это достигается путем повышения температуры окружающей среды тем или иным путем самим экспериментатором, заранее в этом практикующимся, или же автоматически. Такие приборы называются адиабатическими калориметрами.

В результате охлаждения системы в калориметре мы имеем некоторое повышение температуры воспринимающей среды. Для того, чтобы рассчитать количество выделившегося тепла, нам необходимо знать массу и теплоемкость отдельных частей калориметра. Количество тепла, потребное для повышения температуры всего калориметра на 1°C , называется его „водяным эквивалентом“. Последний или вычисляется из теплоемкости и веса отдельных частей калориметра, или лучше определяется экспериментально.

Применяют три метода для определения водяного эквивалента: 1) посредством калорифера, 2) воспроизведением в калориметре химического процесса с хорошо известным тепловым эффектом и, наконец, 3) пропусканием через калориметр определенного количества электрической энергии.

Калориферы бывают ртутные и медные. Первый представляет из себя стеклянную запаянную трубку с определенным количеством Hg. Трубка имеет капилляр с двумя делениями. Калорифер нагревается до расширения ртути до верхнего деления и бросается в калориметр, где и охлаждается до тех пор, пока ртуть не дойдет до нижнего деления. В это время калорифер отдает вполне определенное количество тепла. Наблюдая повышение температуры калориметра мы можем вычислить его водяной эквивалент. Для больших калориметров в качестве калориферов применяют куски Cu с прикрепленным к ним термометром.

При определении водяного эквивалента посредством химической реакции в калориметре сжигают в кислороде какое-либо органическое вещество с хорошо известной теплотой сгорания. Применяются, главным образом, бензойная кислота, нафталин, бензоин, камфора, сахар, салициловая кислота.

При точных расчетах пользуются исключительно электрическим методом.

В калориметр вводится проволоочная спираль из манганина или константана, так или иначе изолированная от среды, часто находящаяся в особом сосуде, и по ней пропускается определенное количество электрической энергии.

Учет этой энергии производится двумя методами: 1) по закону Фарадея, т.е. по количеству вещества, разложившегося при прохождении того же тока через какой-либо электролит. Последними бывают CuSO_4 , AgNO_3 или H_2O , в силу чего эти приборы называются медными, серебряными, газовыми кулометрами.

2) По закону Джауля, т.е. по времени прохождения, по сопротивлению и силе тока.

$$Q = J^2 wt,$$

где J—амперы, w—омы и t—время в секундах.

По закону Ома:

$$J = \frac{E}{w},$$

где E —вольты, т.-е.

$$E = Jw, \text{ и } J^2 = \frac{E^2}{w^2}.$$

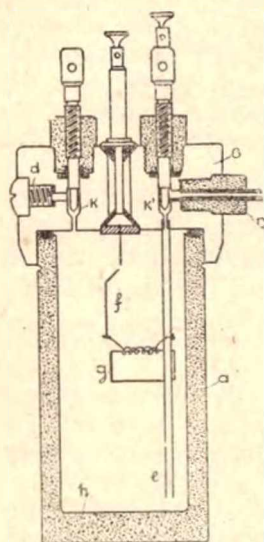
Подставляя в закон Джоуля, получим

$$Q = J^2 w t = E J t = \frac{E^2}{w} t.$$

Так что для учета энергии на ряду с временем t необходимо знать какую-либо пару из J , w и E . Чаще всего химики определяют w и E , при чем w определяется по схеме мостика Витстона и E на потенциометрической установке по Поггендорфу.

§ 35. Бомба Бертело-Малера (1893).

Из всех тепловых эффектов наиболее часто определяется теплота сгорания органических соединений. Навеска вещества помещается в толстостенный металлический сосуд-бомбу, куда накачивается чистый кислород до 25 атм., и за сим вещество поджигается током.



Чертеж 34. Бомба Бертело-Малера.

Бомба представляет из себя стальной цилиндр с навинчивающейся крышкой, покрытый внутри платиной, золотом, хромом или в последнее время $AgBr$, для предохранения от раз'едания продуктами горения, особенно галоидных соединений. Кислород подается из бомбы через трубку C и вентиль K' . Продукты сгорания выпускают через вентиль K . Провод f , изолированный от бомбы, идет через середину крышки в платиновую чашечку g . Здесь находится проволочка (Fe , Pt , Ni), по которой идет ток, поджигающий вещество.

Тепло, поступающее в бомбу от тока, при точных экспериментах учитывается на следующей установке (чертеж 35).

Здесь A —амперметр, V —вольтметр, W —реостат. Вольт \times ампер \times секунда даст ваттсекунды или джоули. Поделив на 4.18 получаем калории.

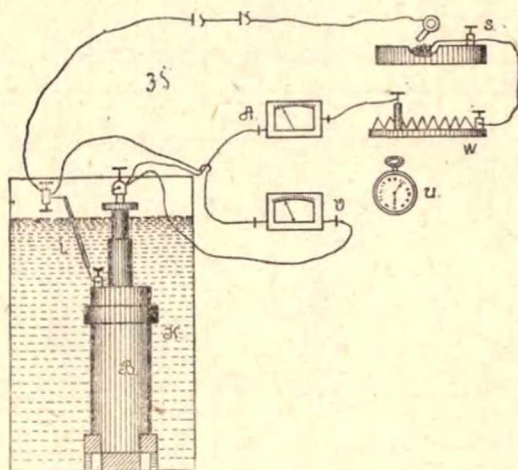
Твердые вещества помещаются в чашечку обычно в виде таблеток, делаемых на маленьком прессе. Жидкости помещают в желатиновых капсулах или в запаянных стеклянных ампулах и прибавляют в чашечку определенное количество сахара, от теплоты горения которого ампулька лопается. Тепло, выделяемое в бомбе при горении, учитывается на одной из нижеописанных калориметрических установок.

В последнее время появились микробомбы вместимостью до 9.5 см.³.

§ 36. Калориметр Эллингсона (Ellingson. 1915).

Простейшей формой адиабатического калориметра является прибор Эллингсона, определявшего теплоты нейтрализации гидроксилана различными кислотами (чертеж 36).

Навеска определенного объема раствора основания помещается в платиновый сосуд А, находящийся в калориметре В, наполненном известным количеством воды. Точно эквивалентное количество кислоты помещено в сосуд С. Оба раствора перемешиваются платиновыми мешалками Р. В сосуде В помещается бекмановский термометр J. Внешний сосуд D наполнен раствором щелочи, которую насос Е перекачивает через муфту L сосуда С. По достижении кислотой и щелочью одинаковой температуры они смешиваются открыванием крана, при чем последние капли выдавливаются грушей М. Как только температура в В начинает подниматься во внешний сосуд, из бюретки N через воронку К приливают концентрированную H_2SO_4 и поддерживают температуру в нем одинаковой с калориметром, сильно перемешивая мешалкой О. Водяной эквивалент получившегося раствора соли вычисляется из его веса и последующего определения теплоемкости в том же приборе.



Чертеж 35. Учет джаулева тепла в калориметрической бомбе.

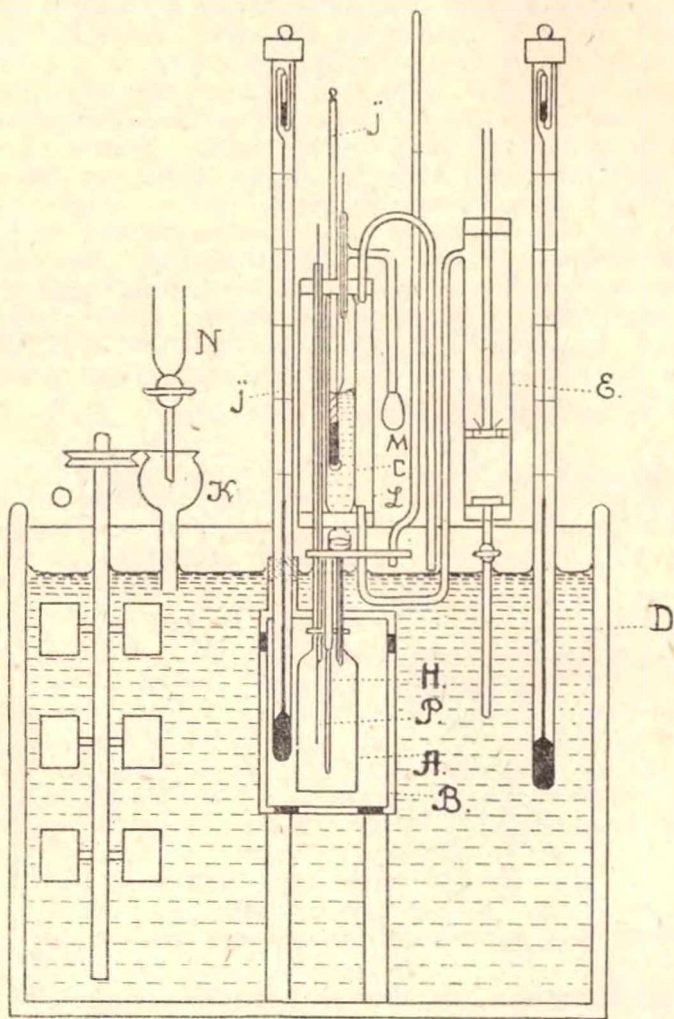
§ 37. Калориметр Мак-Иннеса (Mac-Innes. 1917).

Весьма сложная и тонкая установка, на которой определялись теплоты разведения этилового спирта водой (чертеж 37).

Калориметр AA высотой в 21 см. из никкелированной меди, находится в медном сосуде BB. Между ними резиновые прокладки а, о и е. Сосуд В стоит на латунных подставках b в сосуде С. В калориметре находятся: термометр сопротивления Р, нагреватель Н, мешалка S, сосуд для разведения G и одно колено дифференциальной термопары J.

Сосуд G сделан из меди, в него ведет трубка l, мешалка J и палочка X, находящаяся в резиновой пробке отверстия у. При передвижении вниз она выталкивает пробку Z и смешивает жидкости. Со-

суд С заполнен водой, и в нем находится мешалка Т, на которой имеется нагревательная спираль общей длиной в 32 м. нихромовой проволоки. Спираль питается током в 110 вольт и дает адиабатичность. Все мешалки соединены с общим рычагом L, дающим ход на 5 см. вверх и вниз раз в секунду.

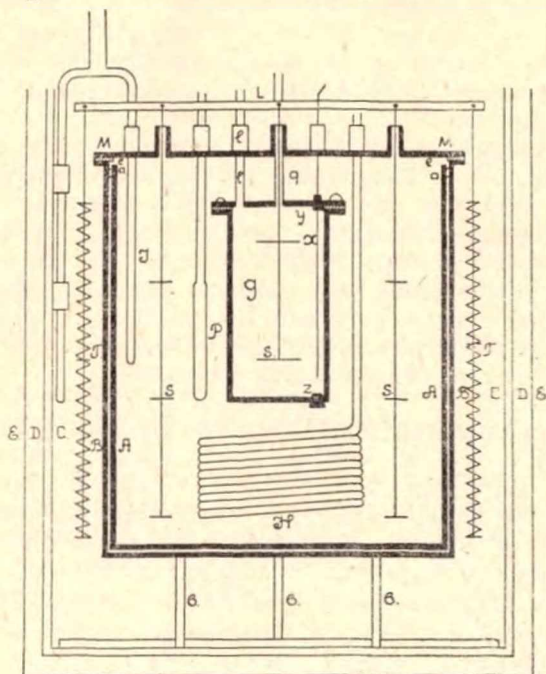


Чертеж 36. Калориметр Эллингсона.

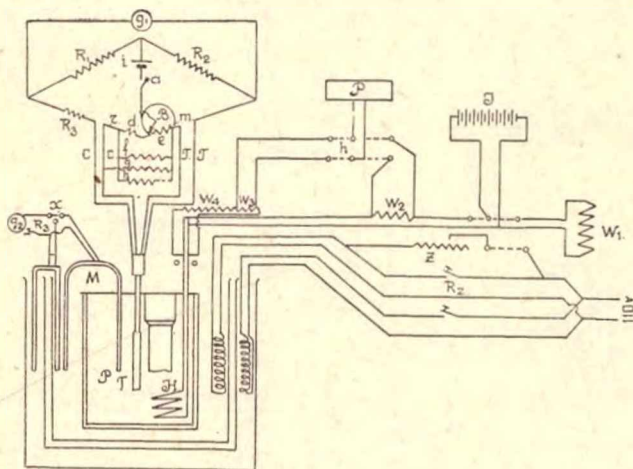
Сосуды С, D, E из оцинкованного железа, С и E также имеют дифференциальную термopару, сосуд D пустой, в E налита вода. Нагреватель H имеет сопротивление 3,5 ома и состоит из 10-ти футов манганиновой проволоки, обмотанной асбестом и помещенной в спиральную медную трубку.

Электрическая установка отличается большой сложностью в силу как оригинальности термометра сопротивления, так и точности адиабатики (чертеж 38).

Она подразделяется на четыре отдельных контура: контроль адиабатики— MG_2 , температура— iG_1 , нагреватель— PIW_1 , нагрев внешних сосудов— ZK_2 .



Чертеж 37. Калориметр Мак-Иннеса.



Чертеж 38. Схема электросети калориметра Мак-Иннеса.

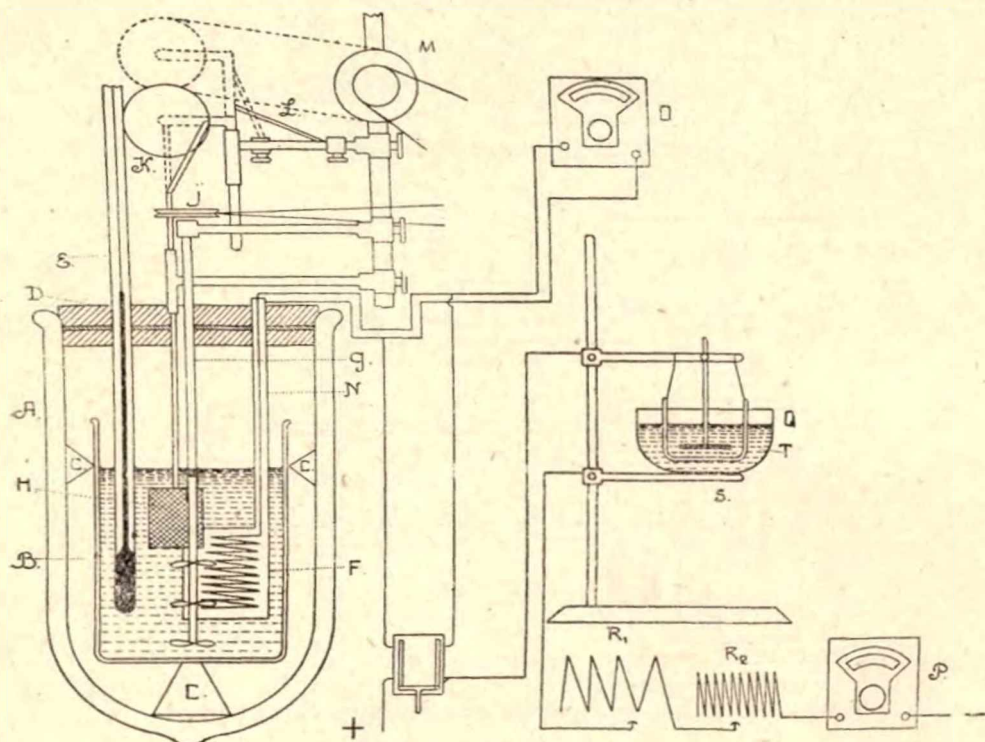
Дифференциальный термометр M состоит из 16-ти медь-константан пар, дающих термоток в зеркальный гальванометр G . Он же получает ток и от менее чувствительного второго термометра. Переключатель X дает возможность пользоваться одним гальванометром для обеих термпар.

Нагреватель H питается током от батареи J в 10 вольт значительной емкости. Ключ O дает возможность включать нагреватель или равное ему сопротивление W_1 , куда ток посылается для снятия первоначальной поляризации батареи.

Сопротивление W_2 в 0.6419 ом сделано из константана, намотанного на четыре стеклянных катушки, помещенных в масляной бане. Из него провода идут к ключу L и потенциометру P . Количество электричества, протекающего через нагреватель, может быть вычислено из показаний потенциометра и сопротивления W_2 . Сопротивление W_4 имеет 10.000 ом и W_3 устанавливается так, чтобы вольтаж его проводов был равен падению потенциала у W_2 . Падение потенциала W_3 может быть измерено потенциометром через ключ L . Все эти данные служат для вычисления тока, протекающего через нагреватель H . Переключатель O устроен так, что, замыкая ток в нагреватель через a , он пускает в то же время переменный ток через b в адиабатику. Последний регулируется реостатом Z , скользящий контакт которого устанавливается на предварительном испытании.

§ 38. Калориметр Метьюса (J. H. Mathews. 1917).

В данной установке адиабатичность достигается применением дьюаровского сосуда. Здесь измерялись теплоты растворения солей в органических растворителях и теплоемкости растворов.



Чертеж 39. Калориметр Метьюса.

Калориметрический сосуд B вместимостью 600 см.³ из никелированной меди, посеребренный внутри, помещен в дьюаровский сосуд A , закрытый пробкой D . В пробку D вклеена эбонитовая пластинка для

прочности, покрытая снаружи оловянной фольгой. В калориметр помещаются бекмановский термометр Е, серебряная мешалка J, нагреватель N и платиновый сетчатый сосуд Н. Последний прикреплен к серебряной палочке с эксцентриком К, перемещающим сосуд Н вверх и вниз до 125 раз в минуту.

Рычаг L позволяет вынимать сосуд из жидкости и погружать его.

Нагреватель F сделан из нихромовой проволоки сопротивлением ~ 40 ом, намотанной на слюдяную основу и помещенной в латунный посеребренный футляр. Провода от него идут в точный гальванометр О, показывающий сотые доли вольта, и в приводящие провода, куда подается ток через кулометр Q и грубый амперметр Р.

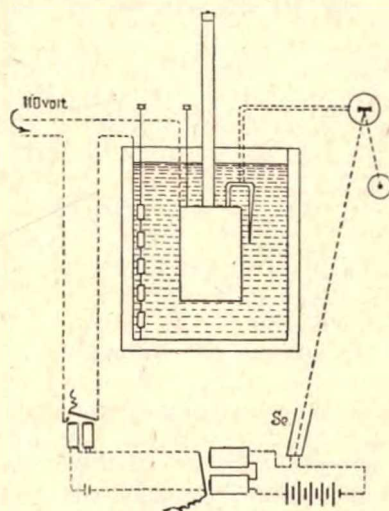
Сопротивления R_1 и R_2 регулируют силу тока. Серебряный кулометр Q состоит из платинового покрытого серебром анода S; находящегося в пористом сосуде T, и катода—платиновой чашки. Электролит—15% AgNO_3 .

При работе в калориметр точно навешивается растворитель (~ 400 гр.), в сосуд Н растворимая соль (1 моль на 200 молей растворителя). Пускают в ход мешалку и наблюдают температуру начального периода. За сим погружают Н в растворитель, при чем соль быстро растворяется. Наблюдают главный период и последующий.

Теплоемкость раствора определяется пропусканием определенного количества электричества через нагреватель F до повышения температуры на $3-4^\circ$. Количество электричества определяется по привесу катода кулометра. Водяной эквивалент калориметра определяется по пропусканию определенного количества тока, когда калориметр наполнен известным количеством чистой воды.

§ 39. Автоматическая синтермия.

Вышерассмотренные системы адиабатических калориметров поглощают довольно большую долю внимания экспериментатора адиабатикой, работающей от руки. Калориметр Дэниельса (Daniels. 1916) имеет автоматическую синтермию.

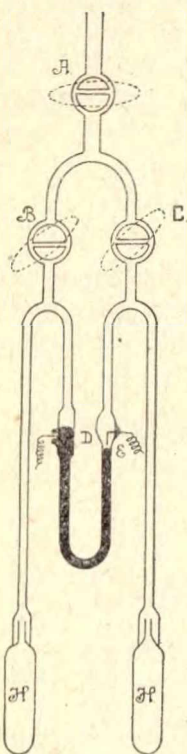


Чертеж 40. Оптическая синтермия Дэниельса.

Дифференциальная термопара дает ток в зеркальный гальванометр. Воспринимающая среда—вода, подогреваемая ради адиабатики пропусканием непосредственно через нее переменного тока в 110 в. В эту цепь включен электромагнит, работающий от одного аккумулятора и имеющий реле. Электромагнит последнего питается батареей в 10 в. и включен в цепь вместе с селеновым коммутатором. Последний устроен следующим образом.

Полоска слюды (3×20 см.) обмотана двумя тонкими медными проволоками, не находящимися в контакте. Пространство между ними заполняется порошкообразным селеном, который нагревается до температуры плавления горячей стеклянной палочкой и нагревается еще 8 часов при 215°C . Тогда он плотно заправляет промежутки между проволоками. Полученный элемент включается в цепь и помещается в темную камеру, так чтобы на него мог падать свет только через отверстие камеры. Если температура калориметра и муфты одинакова и термотока нет, то зеркало гальванометра посылает в камеру луч света от лампы Нернста, освещаемый селен проводит ток, и оба реле держат нагревательную сеть разомкнутой.

Другой автоматический прибор предложен Ричардсом (1915).



Два медных или серебряных цилиндра Н прикрепляются к стеклянным трубкам, ведущим к краям и в среднюю камеру D. Последняя состоит из U-образной трубки, наполненной ртутью, со впаянными платиновыми электродами.

Прибор наполняется водородом, как наилучшим проводником тепла, и оба сосуда помещаются в калориметр и его муфту. В случае повышения температуры, слева замыкается контакт, и дает сигнал реле. Оба синтермических регулятора, селеновый и водородный, держат адиабатику в пределах $0.02-0.03^\circ$.

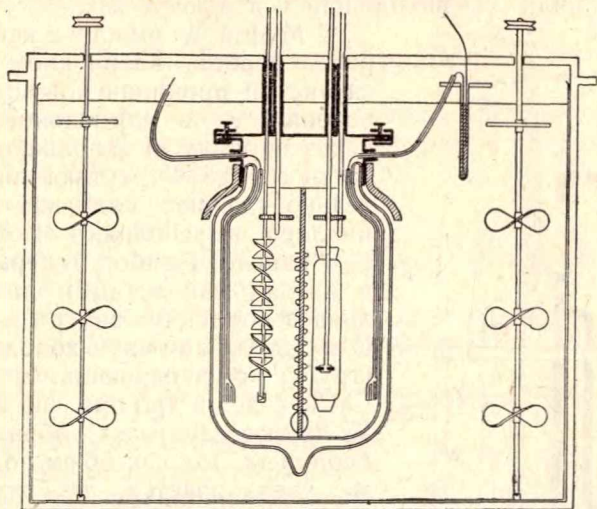
§ 40. Калориметр Ланге (1927).

Предел точности калориметрических работ видимо достигнут в приборе Ланге, работающем по дифференциальному методу и показывающему разницу до $1/1.000.000$ доли градуса. На нем были измерены теплоты разведения разбавленных растворов. Идея метода принадлежит Нернсту (чертеж 42).

Дьюаровский сосуд, служащий калориметром, разделен эбонитовой перегородкой на две части и в последнюю вклеено около 1000 термопар из железа-константана. Для изоляции термопары обработаны несколько раз японским лаком. Обе половины калориметра сконструированы совершенно одинаково, на чертеже же показаны лишь различные приборы той и другой стороны. Адиабатика поддерживалась приливанием горячей и холодной воды и контролировалась особым термоэлементом, входящим симметрично в обе половины и состоящим из 25 железо-константановых термопар. Мешалки в обеих половинах двигались одним мотором, однако, скорость каждой из них предва-

Чертеж 41. Синтермический регулятор Ричардса.

рительно регулировалась так, чтобы термоэлемент стоял бы на нуле. В каждой половине находилось по нагревателю, сконструированному так, чтобы на него не действовали жидкости калориметра (черт. 43).



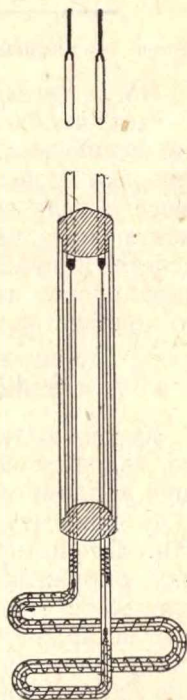
Чертеж 42. Калориметр Ланге.

40 см. константовой проволоки 0,1 мм. диаметра намотаны на стеклянный капилляр длиной в 15 см. и помещены в другой капилляр несколько более широкий. К концам припаяны две медных проволоки. Капилляр наполняется водородом для лучшей теплопроводности и сгибается ради портативности. Несколько выше его, однако еще под раствором, находятся две пробочки из металла Вуда для лучшей передачи тепла окружающей среде и во избежание его утечки в адиабатическое пространство.

Раствор вносился в калориметр в большой пипетке в 115 см.³, сделанной из луженой меди, и в определенный момент смешивался с водой. В другом сосуде совершались те же манипуляции, но только с одной водой. В таком случае термоэлемент показывал разницу температур, при чем 1/30.000 доля градуса считалась уже большим тепловым эффектом. Тогда в другую половину в нагреватель давали ток до приведения термоэлемента к нулю и точно учитывали количество протекшего электричества. Эта энергия, переведенная в калории, очевидно, равна искомому тепловому эффекту.

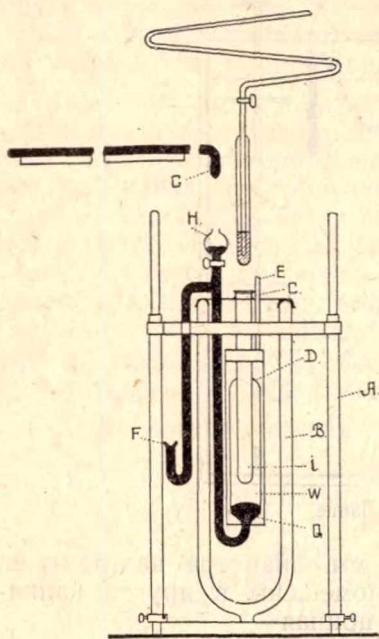
§ 41. Ледяной калориметр.

Если тепло при реакции выделяется очень медленно, и если тепловой эффект вообще мал, то применяют ледяной калориметр, в котором учитывается изменение объема при таянии льда (черт. 44).



Чертеж 43. Капиллярный нагреватель Ланге.

Пробирка *i* впаяна в муфту *W*, нижний конец которой вытянут в капилляр, оканчивающийся притертой шейкой *F*. В шейку *F* плотно входит пробка *G* с длинной капиллярной трубкой. Муфта *W* помещается в цилиндр *D*, находящийся в дьюаре *B*.



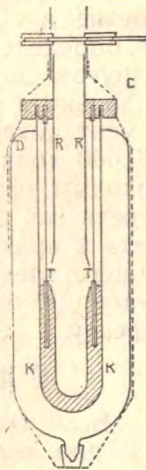
Чертеж 44. Ледяной калориметр.

Муфта *W* вместе с капилляром перевертывается вверх дном и наполняется чистой прокипяченной водой. По приведении ее в нормальное положение через воронку *H* заполняют капилляр и часть сосуда *W* ртутью, после чего тщательно удаляют воду над ртутью в капилляре и заполняют последний ртутью нацело. Прибор теперь помещается в дьюар, наполненный смесью чистого льда с водой. Во внутреннюю пробирку *C* вводят ту или иную холодильную смесь (трубку с испаряющимся жидким NH_3 , CaCl_2 + лед и др.) при чем вода в сосуде *W* частью замерзает, образуя вокруг *C* слой льда. Так как объем воды в это время увеличивается, то ртуть выдавливается из сосуда через капилляр. Теперь вынимают холодильную смесь из *C* и вводят туда сосуд с испытуемой системой и по достижении равновесия наблюдают „ход“ ртути в капилляре. Этот „ход“ зависит от обмена теплом с окружающей средой и других побочных причин.

После этого начинают эксперимент. От выделяющегося тепла лед тает, и объем воды в *W* уменьшается. Его учитывают или по передвижению ртути по калиброванному капилляру или, что точнее, погружают конец капилляра в чашку с ртутью и следят за убылью ее веса в силу всасывания ртути в капилляр. По прекращении эксперимента снова наблюдают „ход“ и учитывают его при подсчете. Капилляр перед экспериментом тщательно калибруется подведением в пробирку *C* определенного количества электрической энергии.

§ 42. Медный калориметр.

Кусок меди *K* (~400 гр.) с высверленной полостью является воспринимающей средой. Благодаря хорошей теплопроводности он быстро уравнивает температуру с испытуемым телом, помещаемым на дно полости. Он помещен в стеклянную тонкостенную пробирку, окруженную вакуум-муфтой *D*. Температура измеряется десятью термопарами *T* (константан—Fe), которые вставляются в стеклянных трубках в отверстия, просверленные в *K*. Вторые спаи находятся в верхнем куске *C*. Вещество вносится через трубку *R*, закрываемую заслонкой. Прибор заключен в муфту из тонкой меди, спаянной с куском *C*. При измерениях он нахо-



Чертеж 45. Медный калориметр Нерста

дится в термостате (лед + вода), благодаря чему поддерживается постоянная и одинаковая температура вторых спаев.

Существуют приборы и большего размера, у которых количество меди доходит до 22 кило (Магнус 1913).

§ 43. Теплоты образования.

Во всем числовом материале тепловых эффектов можно наметить ряд закономерностей, которые мы рассмотрим в следующем порядке:

1. Теплоты образования.
2. Теплоты растворения.
3. Теплоты горения.

Законности в теплотах образования в значительной степени определяются периодической системой.

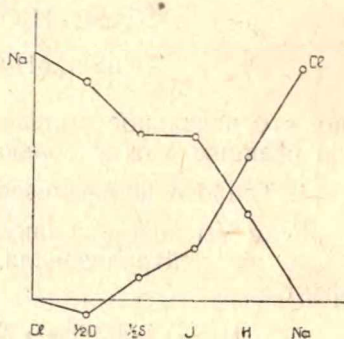
1. Чем дальше находятся элементы друг от друга в периодической системе в горизонтальном направлении, тем больший эффект получается при их соединении.

Фан'т Хофф располагает теплоты образования в такой график.

Здесь на ординате отложены эффекты, на абсциссе—элементы. Кривая, идущая от Na, показывает тепловые эффекты его соединения с H, I, S и т. д. То же и для хлора.

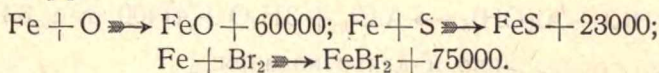
2. Чем дальше находятся элементы в вертикальных группах, тем больший эффект при их соединении.

1. $\text{Br} + \text{I} \rightleftharpoons \text{BrI} + 2500$.
2. $\text{Cl} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{BrCl} + 700$.
3. $\text{Cl} + \text{I} \rightleftharpoons \text{ClI} + 5800$.



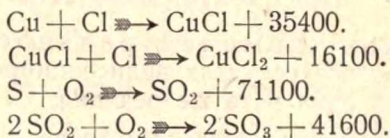
Чертеж 46. График Фан'т Хоффа.

3. Химически сродные элементы дают с другими элементами одинаковые эффекты.



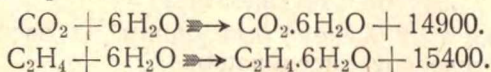
Те же эффекты и для NiO, NiS, NiBr₂ и CoO, CoS, CoBr₂.

4. Если возможно образование нескольких соединений у одной и той же пары элементов, то присоединение первых атомов дает больший эффект.



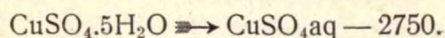
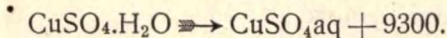
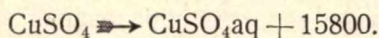
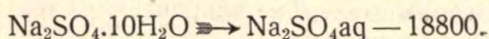
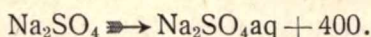
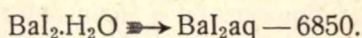
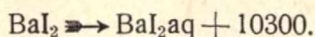
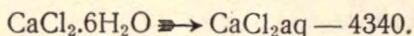
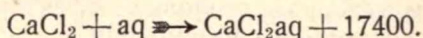
§ 44. Теплоты растворения.

1. Газы растворяются с выделением тепла.



2. Жидкости растворяются большей частью с выделением тепла, напр. спирты с водой, $\text{CHCl}_3 + \text{эфир}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{ксилол}$ и др. Некоторые пары дают понижение температуры, напр. CS_2 —со спиртом, CHCl_3 , эфиром; CH_3COOH и HCN с водой и др.

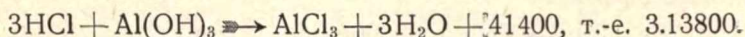
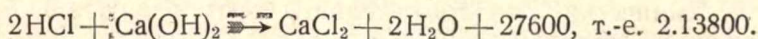
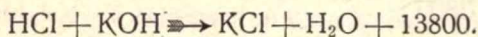
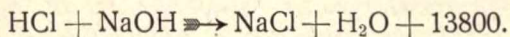
3. Соли безводные в тех случаях, когда они способны образовывать определенные гидраты, растворяются с выделением тепла, водные же—обычно с поглощением.



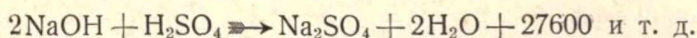
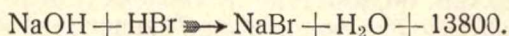
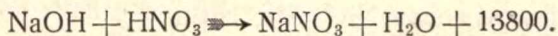
Ясно, что начальное выделение тепла имеет своей причиной химическую реакцию между солью и водой.

4. Теплота нейтрализации.

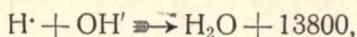
Если мы возьмем какую-либо кислоту, то каким бы основанием мы ее ни нейтрализовали, мы всегда получим тот же тепловой эффект.



То же самое справедливо и для основания:



Это т. наз. „закон термонеutrальности“, легко объясняемый образованием во всех случаях недиссоциированной воды: везде происходит собственно одна и та же реакция:

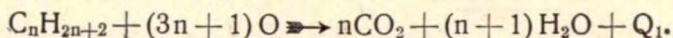


ибо вышеприведенные кислоты, основания и соли диссоциированы нацело, и между не водными ионами никаких реакций не происходит (см. однако ниже главу об „активности“).

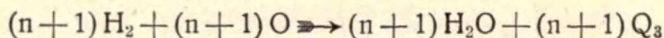
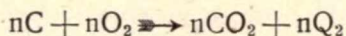
В свое время этот „закон“ был одним из веских доказательств теории электролитической диссоциации.

§ 45. Теплоты горения.

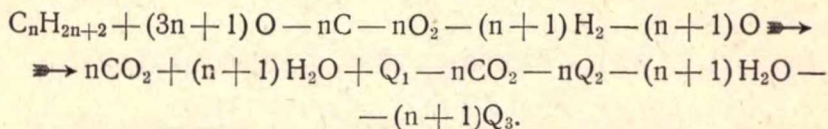
Уравнение горения органического соединения, напр. насыщенного углеводорода, имеет следующий вид:



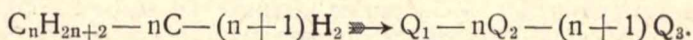
Вычитая из этого уравнения два таких:



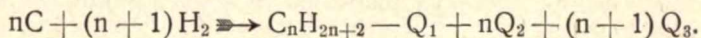
получим:



Сокращая одинаковые члены получим:



Что перепишем следующим образом:



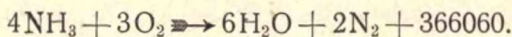
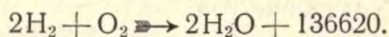
Это есть уравнение образования углеводорода из элементов. Т. о., зная теплоту горения углеводорода и теплоты горения С и H_2 , мы можем вычислить теплоту образования углеводорода.

Однако, эффект образования не всегда так просто вычисляется. Он, как и другие физические константы органических соединений, находится в весьма сложной зависимости от строения.

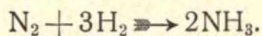
Теплоты горения топлива носят в технике название теплотворной способности и являются величинами, характеризующими топливо. Они расчисляются обычно на один грамм топлива.

Задачи.

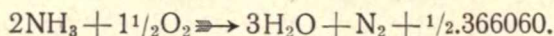
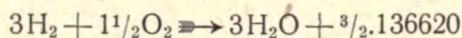
1. Вычислить теплоту образования аммиака из элементов, если:



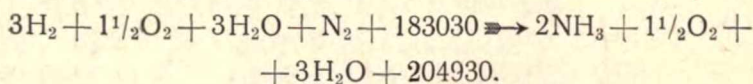
Реш.: Надо получить теплоту реакции:



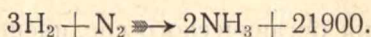
Первое уравнение перечислим на $3H_2$, второе—на $2NH_3$:



После сложения накрест получим:



По сокращении получим:

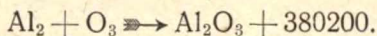
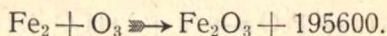


На один моль NH_3 : $Q = 10950$.

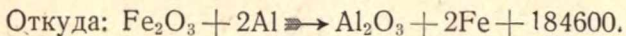
2. Теплота образования $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 195600$ кал. и $\text{Al}_2\text{O}_3 = 380200$ кал.
Вычислить теплоту реакции



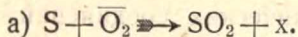
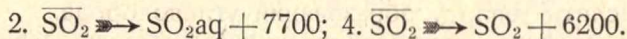
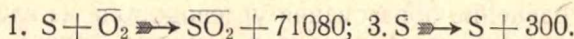
Реш.:



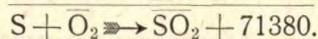
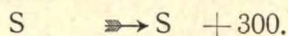
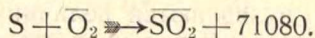
Складываем накрест:



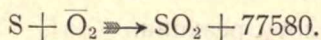
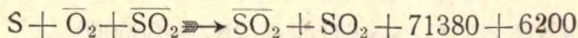
3. Теплота горения ромбической серы в газообразный $\text{SO}_2 = 71080$;
теплота растворения SO_2 в большом количестве воды $= 7700$; теплота
плавления ромб. серы $= 300$ кал. и теплота кипения жидкого $\text{SO}_2 = 6200$.
Найти: а) теплоту образования жидкого SO_2 из жидкой серы и O_2 ;
б) теплоту образования водного раствора SO_2 из жидкой серы и O_2 ?
Реш.: Нам дано:



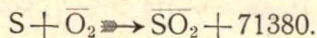
Складываем 1 и 3:



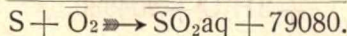
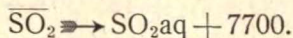
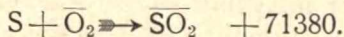
Складываем это уравнение с 4:



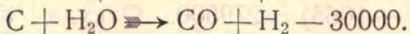
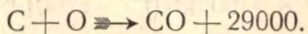
Складываем 1 и 3:



Складываем это уравнение со 2:

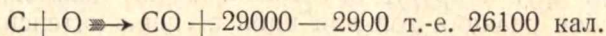


4. При фабрикации водяного газа через уголь пропускают смесь воздуха с водяным паром, при чем имеют место следующие реакции:

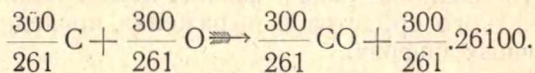


Каков должен быть состав смеси, если 10% выделившегося тепла теряется в производстве, которое ведется так, чтобы водяной газ не содержал CO_2 и процесс шел бы при постоянной температуре?

Реш.: Если теряется 10%, то надо считать, что



Эта реакция должна пройти настолько, чтобы выделилось 30000 кал. что, очевидно, достигнем, умножая все уравнение на 300/261:



Сравнивая со вторым уравнением задачи видим, что кислород и пар должны находиться в отношениях:

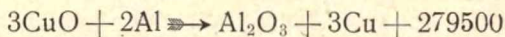
$$1 \text{ H}_2\text{O} : \frac{300}{261} \text{O},$$

т.-е. на один об'ем H_2O надо взять $\frac{300}{2.261} = 0.57$ об'емов O_2 .

Т. к. его в воздухе по об'ему $\frac{1}{5}$ -ая часть, то воздуха надо взять

$$0.57.5 = \underline{2.85 \text{ об'емов.}}$$

5. Вычислить температуру смеси при конце реакции:



из следующих данных: для нагревания 1 гр. Al_2O_3 от 15° до температуры плавления нужно 881,8 кал. Скрытая теплота его плавления = 50,9 кал. на гр. Температура плавления 2200° . Теплоемкость жидкого $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5935$ кал. на гр.

Те же данные для меди: 118,5; 43,0; 1065° ; 0,1318 соответственно? Реш.: Тепло 279500 пойдет на нагревание твердых Al_2O_3 и 3Cu до температур плавления, на перевод их в жидкое состояние и на нагревание их в жидком виде до окончательной температуры.

Расход тепла для Al_2O_3 :

1. Нагревание твердого Al_2O_3 881,8 на грамм; 881,8.102 на моль = 89943,6 кал.

2. Плавление: 50,9 на грамм; 50,9.102 на моль = 5191,8 кал.

3. Нагревание жидкого Al_2O_3 : если t° — окончательная температура, то $0,5935.102 (t^\circ - 2200^\circ)$.

Итого: $89943,6 + 5191,8 + 60,537(t^\circ - 2200)$.

Расход тепла для 3Cu

1. 118,5 на грамм; 118,5.3.63,57 = 22599 кал.

2. 43,0 на грамм; 43,0.3.63,57 = 8205 кал.

3. 0,1318.3.63,57 ($t^\circ - 1065$).

Итого: $22599 + 8205 + 25,147(t^\circ - 1065)$.

Сумма всех теплот равна тепловому эффекту:

$$89943,6 + 5191,8 + 60,537(t^{\circ} - 2200) + 22599 + 8205 + \\ + 25,147(t^{\circ} - 1065) = 279500. \quad \text{Откуда} \quad \underline{t^{\circ} = 3670^{\circ}}.$$

§ 46. Принцип Бертело (1875).

Как элементы, так и химические соединения обладают различным сродством друг к другу, обуславливающим возможность между ними химической реакции той или иной степени интенсивности. Так, водород обладает большим сродством к хлору, кислород же к фтору не обладает никаким.

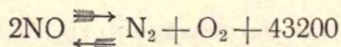
Одной из главнейших задач физико-химии является проблема измерения химического сродства и выражения последнего в удобных единицах и в точных цифрах.

Первым предложением в данной области является принцип Бертело, согласно которого мерой для сродства избирается тепловой эффект реакции между данными веществами. Он может быть сформулирован следующим образом:

Из всех возможных в данной системе реакций пойдет та, при которой выделение тепла наибольшее.

Как увидим ниже, при низких температурах действительно тепловой эффект может служить мерой для химического сродства, хотя и не вполне точной.

Согласно § 28 стр. 49, всякая химическая реакция может быть как экзо- так и эндотермической в зависимости от того, в какую сторону она идет. Принцип Бертело предсказывает нам, что экзотермический ход будет всегда преимущественным. Однако, мы знаем, что при высоких температурах имеет преимущество эндотермический ход. Так реакция



пойдет в сторону образования азота и выделения тепла лишь до 1200° . Выше этой температуры она начнет идти обратно, т.-е. с поглощением тепла. Т. о. принцип Бертело не является всеобщим справедливым и имеет значение лишь как первая постановка проблемы сродства. Эту проблему в настоящее время можно считать решенной благодаря трудам Вант Хоффа и Нернста.

Второй закон.

§ 47. Феноменологические формулировки.

Первый закон говорит лишь об эквивалентности энергий, являющихся при различных процессах, и совершенно не касается направления процесса. Два противоположных процесса с точки зрения первого закона совершенно равноценны, и на основании первого закона мы не можем сказать, в какую именно сторону направится процесс. Однако, от нас такой ответ настоятельно требуется, ибо в природе существует несомненное преимущество одного направления перед обратным у того же самого процесса.

Так например:

1. Тепло само собой всегда переходит с горячего тела на холодное, но не обратно. Для того, чтобы нагреть горячее тело за счет тепла более холодного, мы должны устроить целый ряд приспособлений и затратить на этот перенос работу, заимствованную извне.

2. Работа сама собой весьма легко переходит в теплоту (например, трение). Обратный переход теплоты в работу снова требует особого механизма (например, паровую машину) и, как увидим ниже, не может быть сделан без существенных потерь.

3. Если мы установим сообщение между двумя сосудами, в которых находится газ под разным давлением, то газ будет переходить из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим, но не обратно.

4. Если мы нагреем один конец металлического стержня, то спустя некоторое время весь стержень примет некоторую среднюю температуру, ибо тепло в нем равномерно распределится. Никогда не наблюдаются случаи самопроизвольного разделения нагретого тела на горячую и холодную области.

5. Если мы приведем два разных газа в соприкосновение, то они начнут взаимно диффундировать друг в друга. Готовая газовая смесь сама собой никогда не разделяется на составные части. То же самое можно сказать и относительно растворов различных веществ.

6. Если мы будем пропускать через проволоку электрический ток, то проволока нагреется. Ясно, что нагревание проволоки не даст в ней никакого тока.

7. Если смешать раствор соляной кислоты с раствором едкого натра, то получится раствор поваренной соли, и выделится тепло. Известно, что нагревание раствора поваренной соли не дает нам ни соляной кислоты, ни едкого натра.

Вышеперечисленные явления дали повод к установлению второго закона термодинамики, сформулированного рядом ученых следующим образом:

1. Клаузиус (1850). Тепло не может само собой перейти от холодного тела к горячему.

2. В. Томсон. Как мы видели, все виды энергии чрезвычайно охотно переходят в тепловую, обратный же переход связан с значительными затруднениями. Так как тепло в свою очередь сейчас же начинает

само собой равномерно распределяться, рассеиваться, то, очевидно, можно считать, что „все виды энергии стремятся к рассеянию“.

Энергия мира стремится к рассеянию.

3. В. Оствальд. Согласно первому закону невозможно получение энергии из ничего. Машина, которая давала бы работу, не затрачивая на то никакой энергии, называется „perpetuum mobile“ I-го рода, что значит—вечное движение.

Так как тепло так или иначе может быть превращено в работу, то, очевидно, если бы мы сумели устроить такое приспособление, которое отбирало бы тепло от окружающих предметов, то мы тоже получили бы „вечно“ действующую машину, ибо запас тепла у окружающих нас предметов грандиозен. Напр. можно было бы представить себе судно, плавающее по океану и утилизирующее его теплоту. От этого, конечно, океан будет охлаждаться, но так как масса воды весьма велика, то это охлаждение будет весьма медленным и, следовательно, работа судового механизма „вечной“. В отличие от уже рассмотренного „perpetuum mobile“ I-го рода такая машина называется „perpetuum mobile“ II-го рода. Итак:

Perpetuum mobile I-го рода есть машина, добывающая энергию из ничего.

Perpetuum mobile II-го рода есть машина, добывающая энергию из тепла окружающих предметов.

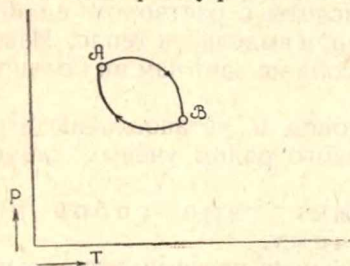
Так как мы знаем из опыта, что тепло само собой не перейдет от холодного тела к горячему, или вернее (пример 4) равномерно нагретая система (судно + океан) никогда сама собой не разделится на более нагретую (судно) и менее нагретую (океан) части, то очевидно

Perpetuum mobile II-го рода невозможно.

§ 48. Диаграммы состояния.

Состояние каждой системы определяется значением ее параметров. Так как параметры обычно связаны между собой уравнением состояния $f(p, v, T) = 0$, то вполне достаточно знать значения лишь двух параметров, ибо третий определится из уравнения состояния.

Если мы возьмем систему координат и на одной оси будем откладывать первый параметр, а на другой второй, то всякой точке такого графика будут соответствовать определенные значения обоих параметров и, следовательно, определенное состояние системы. Такая точка наз. фигуративной точкой.



Чертеж 47. Диаграмма состояния.

Если мы возьмем на графике две фигуративных точки А и В, то они будут соответствовать двум различным состояниям системы. Изменяя параметры точки А, мы можем перевести систему из состояния А в состояние В. Такой переход вообще называется „процессом“. Это изменение может быть осуществлено в самых разнообразных направлениях или, иными словами, система из состояния А может перейти в состояние В различными путями.

Если мы будем изменять параметры постепенно, то точка А опишет на графике некоторую кривую, которая окончится в точке В.

Из точки В мы снова можем перевести систему в состояние А. Тогда процесс от А до В будет прямым, а от В к А обратным.

Совокупность двух процессов—прямого и обратного—называется круговым процессом, ибо система снова возвращается в прежнее положение, описав некоторый круг.

Например: возьмем воду и, понижая температуру, превратим ее в лед. Последний, как известно, обладает своей упругостью пара и, по-сему, при малых давлениях может быть превращен в пар, который в свою очередь можно снова сконденсировать в воду. Здесь:

а) прямой процесс:

вода \Rightarrow лед \Rightarrow пар,

б) обратный процесс:

пар \Rightarrow вода,

в) круговой процесс:

вода \Rightarrow лед \Rightarrow пар \Rightarrow вода.

Весьма важно отметить то обстоятельство, что пути прямого и обратного процесса различны: во втором случае нет стадии льда.

На графике мы получим такую схематическую кривую.

Такие графики назыв. диаграммами состояния системы.

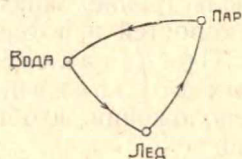
§ 49. Обратимость.

Если мы воспроизведем в системе какой-либо процесс, то мы можем систему вернуть в прежнее состояние самыми разнообразными путями. Так, если мы превратили бы воду в пар через лед, то мы можем вернуть этот пар непосредственно в воду или просто охлаждая пар, или повышая давление, или применяя одновременно охлаждение и высокое давление и т. д. Мы можем превратить пар в воду также и через стадию льда, при чем здесь возможны различные манипуляции: можно пар превратить в лед, постепенно повышая давление, и за сим, нагревая его, превратить его в воду, или же в последнем случае расплавить лед, повышая давление. Все это будут процессы обратные процессу вода \Rightarrow пар.

Если мы поведем какой-либо процесс так, чтобы можно было воспроизвести обратный процесс при условии, что он пойдет точно через те же этапы, что и прямой, притом так, что после воспроизведения прямого и за ним обратного процесса—ничто в окружающем мире не изменится, то такой процесс будет называться „обратимым“.

Обратимый процесс может быть проведен обратно через те же этапы, что и прямой так, что в результате прямого и обратного хода в окружающем мире ничто не изменится.

Т. о. обратимость процесса определяется его природой, а не направлением.



Черт. 48. Круговой процесс у воды

Обратимый процесс может быть поведен обратно и не через те же этапы, а через другие, тогда говорят, что он идет необратимым путем. Это есть некоторый „идеальный процесс“, на практике неосуществимый и служащий, подобно „идеальному газу“, лишь удобным методом для вычислений. Примерами обратимых процессов могут служить:

1. Качание математического маятника.
2. Адиабатическое сжатие идеального газа, при условии полной теплонепроницаемости стенок цилиндра и поршня, хода последнего без трения и бесконечно-медленного повышения давления, ибо иначе температура газа не будет успевать выравниваться.

3. Изотермическое расширение идеального газа, при условии немедленного поступления тепла, хода поршня без трения и бесконечно малой разницы давлений и температур с окружающим пространством.

4. Кристаллизация из насыщенного раствора. Подводя к такому раствору извне тепло, мы заставим часть растворителя испариться и, следовательно, часть соли выпасть. Отнимая теперь тепло, мы сконденсируем растворитель, что заставит снова раствориться соль. Процесс очевидно обратим лишь при условии немедленного уравнивания концентраций верхних слоев (куда будет поступать конденсирующийся растворитель) и нижних (где будет снова растворяться соль).

Итак, обратимый процесс:

1. Идет бесконечно медленно, ибо иначе начинают играть роль трение, запаздывание равномерного распределения частиц и их скоростей и потеря тепла через рассеяние.

2. Представляет из себя непрерывный ряд равновесных состояний, ибо в любой момент должен находиться в таком положении, чтобы его можно было повести как вперед, так и обратно.

3. Может быть разложен на меньшие процессы, из которых каждый обратим, ибо если в процессе необратима какая-либо часть, то очевидно он и весь необратим.

4. Есть единственный результат всех манипуляций, ибо в окружающем мире после обратного хода ничто не должно измениться. Если бы это было иначе, то мы могли бы это изменение включить в процесс, как непосредственно с ним связанное, а тогда весь процесс по пункту 3 стал бы необратимым.

5. Есть фикция, подобная „идеальному газу“, ибо в природе (а в том числе и в лаборатории) все процессы представляют из себя переход из неравновесного состояния в равновесное.

Круговой процесс, отдельные части которого обратимы, будет и весь обратим и по сему называется обратимым круговым процессом.

§ 50. Математическая формулировка второго закона. Цикл Карно (1832).

Круговой процесс совершается напр. в технике в паровых машинах. Вода нагревается в паровом котле, превращается в пар и поступает в цилиндр, где и совершает работу. За сим пар идет в холодильник, здесь превращается в воду, которая может снова поступить в паровой котел.

То тепло, которое получается водою в паровом котле, согласно I-му закону, разделяется на две части: одна часть превращается в цилиндре в работу, другая передается холодильнику.

$$Q = q + Q'.$$

Тепло Q' никак не утилизируется, и посему энергия, полученная от топлива, здесь просто теряется. Очевидно, чем больше q , тем лучше работает данная машина.

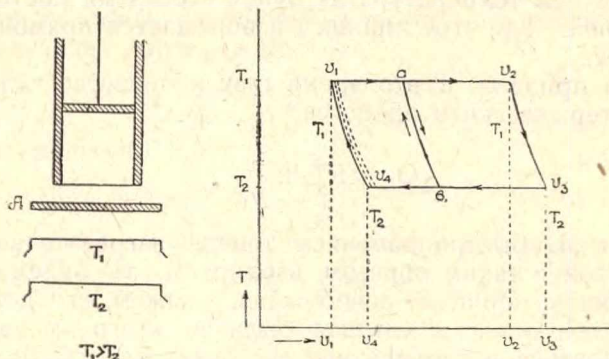
Отношение q к полученному котлом теплу Q называется коэффициентом полезного действия данной машины.

$$\eta = \frac{q}{Q}.$$

Коэффициент полезного действия есть отношение тепла, превращенного в работу, к общему количеству тепла, поступившему в систему.

Понятие коэффициента полезного действия может быть расширено и на любой процесс, при котором производится некоторая затрата энергии и ожидается какой-либо результат. Тогда отношение результата к затрате и будет коэффициентом полезного действия данного процесса.

Если мы воспроизведем круговой процесс с идеальным газом при идеальных условиях обратимости, то отсюда можем вычислить максимальный коэффициент полезного действия тепловой машины.



Чертеж 49. Цикл Карно.

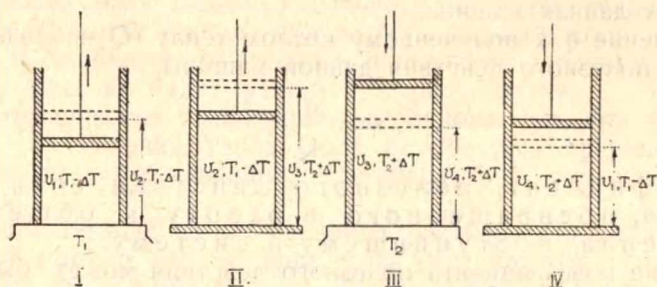
Возьмем цилиндр, у которого стенки и поршень сделаны из теплонепроницаемого материала, дно же, наоборот, представляет собой тонкую мембрану, идеально проводящую тепло. Пусть поршень движется без трения. К этому цилиндру имеются следующие принадлежности:

1. Подставка А из теплонепроницаемого материала.
2. Нагреватель с температурой T_1 , содержащий бесконечно-большой запас тепла („окно в океан“). Если осторожно отнимать у него тепло, то температура его не меняется.
3. Холодильник с температурой T_2 , низшей чем T_1 , — той же конструкции, что и нагреватель.

Пусть имеем такое приспособление, которое позволяет нам менять эти подставки так быстро, что тепло не успеет ни уйти из цилиндра, ни поступить в него.

Произведем теперь, пользуясь этими приспособлениями, круговой обратимый процесс с идеальным газом, при чем этот процесс будет состоять из четырех стадий:

- I. Изотермическое расширение.
- II. Адиабатическое расширение.
- III. Изотермическое сжатие.
- IV. Адиабатическое сжатие.



Чертеж 50. Процессы цикла Карно.

Стадия I. Пусть газ находится в цилиндре, занимая объем v_1 и имея температуру $T_1 - dT$, т.е. на бесконечно-малую величину ниже нагревателя. Подставим под цилиндр нагреватель. Тогда тепло начнет поступать в газ, и он будет расширяться. Пусть он расширится до объема v_2 , при чем температура T_1 будет все время постоянна.

На графике T, v этот процесс изображается прямой $v_1 v_2$, параллельной оси v .

Если мы придали в это время газу количество тепла Q_1 , то по формуле изотермического процесса

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Стадия II. Быстро заменяем теперь нагреватель адиабатической подставкой и таким образом изолируем газ. Будем теперь медленно поднимать поршень, освобождая, скажем, его понемногу, „по песчинке“ от той тяжести, которая была до этого на нем. Тогда газ начнет расширяться, и температура его будет падать. Будем продолжать процесс до тех пор, пока его температура не будет выше температуры T_2 холодильника лишь на бесконечно-малую величину. Пусть тогда он занимает объем v_3 .

На графике процесс изобразится некоторой кривой—адиабатой $v_2 v_3$.

Стадия III. Быстро заменяем адиабатическую подставку холодильником. Тогда тепло начинает уходить из цилиндра, и объем газа уменьшается до v_4 при постоянной температуре T_2 . На графике получим изотерму $v_3 v_4$.

Если за это время ушло из цилиндра тепло Q_2 , то

$$Q_2 = -RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3}; \text{ т.е. } Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Стадия IV. Снова ставим адиабатическую подставку и, увеличивая груз на поршне, приводим газ к первоначальному объему. Он

нагреется до прежней температуры T_1 . На графике получим адиабату v_4v_1 .

В каждой из этих четырех стадий мы производим некоторую работу. Так, в первых двух это была работа против внешнего давления, а в последних двух работа против давления газа в цилиндре. Общий итог произведенной работы равен видимо разности работ $(I + II)$ и $(III + IV)$.

С другой стороны, у нас система получила тепло Q_1 от нагревателя и отдала в холодильник Q_2 —меньшее, чем Q_1 , ибо в формулу для Q_2 входит T_2 —меньшее, чем T_1 . Т. о. система приобрела тепло $Q_1 - Q_2$. Но так как температура системы не повысилась, то, очевидно, это тепло и пошло на совершение внешней работы. Следовательно, коэффициент полезного действия данной машины будет

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Подставляя сюда значения для Q из изотермических формул, имеем

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}} \dots \dots \dots (1)$$

С другой стороны, для адиабатического процесса II мы можем написать следующее соотношение:

$$T_1 v_2^{\gamma-1} = T_2 v_3^{\gamma-1},$$

и также для процесса IV:

$$T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_4^{\gamma-1}.$$

Деля два последних выражения друг на друга, получим

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Но если так, то все \ln в формуле (1) равны между собой. Вынося их в числителе вместе с R за скобку и сокращая с знаменателем, получим окончательно:

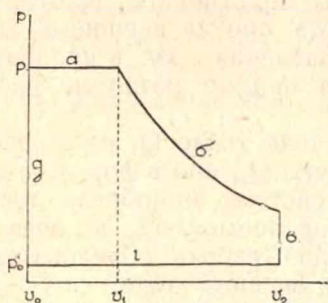
$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Коэффициент полезного действия зависит только от разности температур нагревателя и холодильника. Он равен единице, т. е. все тепло превращается в работу, лишь когда $T_2 = 0$.

Задача.

1. Определить максимальный коэффициент полезного действия паровой машины, если давление в паровом котле равно 6 атм., объем цилиндра $0,125 \text{ м}^3$ и он разобщается с котлом, когда пар займет $0,1$ его объема. γ для воды $= 1,3$?

Реш: Коэфф. полезного действия равен отношению полученной работы к потраченному теплу. Вычислим то и другое.



Чертеж 51. Цикл паровой машины.

1. Работа. Вода в паровой машине совершает следующий круговой процесс:

а. изобарный процесс—расширение в цилиндр до разобшения;

б. адиабатный процесс—расширение пара в цилиндре;

в. изохорный процесс—пар сообщается с холодильником;

г. изобарный процесс—пар проталкивается в холодильник;

д. изохорный процесс—вода испаряется в котле (собственно, пар нагревается до 6 атм.).

Изохорные процессы не дают внешней работы. Остаются лишь а, б и г.

Работа а:

$$A_1 = p(v_1 - v_0) = pv_1, \text{ ибо } v_0 \sim 0.$$

Работа б:

$$A_2 = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{p_0 (\gamma - 1)^{1/\gamma}}{p (\gamma - 1)^{1/\gamma}} \right).$$

Работа г:

$$A_3 = p_0(v_2 - v_0) = p_0 v_2;$$

Вся работа $A = A_1 + A_2 - A_3$, ибо A_3 совершает работу по направлению, обратному A_1 и A_2 .

$$A = pv_1 + \frac{pv_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{p_0 (\gamma - 1)^{1/\gamma}}{p (\gamma - 1)^{1/\gamma}} \right) - p_0 v_2;$$

$$A = 6.12,5 + \frac{6.12,5}{0,3} \left(1 - \frac{1}{6^{0.3/1.3}} \right) - 1,125 = 40,43 \text{ литроатм.}$$

II. Потраченное тепло.

а. Нагревание от 40° до 100° : $5,95(100 - 40) = 357$.

б. Испарение на моль 9560.

Всего $9560 + 357 = 9917$ кал. В единицах работы: $9917 \cdot 0,041 = 406,59$ литроатм.

$$\text{Коэфф. полезного действия} = \frac{40,43}{406,59} = 0,099 \text{ т.-е. } \underline{9,9\%}.$$

§ 51. Неравенство Клаузиуса.

Преобразуем формулу цикла Карно:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Сокращая по единице и знак минус, получим

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}; \text{ т. е. } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \text{ или } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Здесь Q_1 есть тепло, приданное системе, Q_2 — отнятое. Если как ту, так и другую теплоту считать за приданную, то перед Q_2 надо переменить знак. Иными словами, теплоту Q_2 будем считать за „отрицательно полученную“.

Тогда:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Сумма отношений теплот, полученных системой при круговом обратимом процессе, к температурам, при которых они были получены, есть нуль.

Перейдем теперь от конечных величин к бесконечно-малым. Для этого разделим площадь цикла Карно адиабатами ab на весьма малые круговые процессы (черт. 49). Весь круговой процесс будет, очевидно, представлять собой суммарный результат этих малых процессов, ибо все промежуточные адиабатические процессы будут иметь в соседнем цикле тождественный обратимый процесс, но идущий в обратном направлении. Ясно, что результат этих двух процессов есть нуль.

Для каждого элементарного кругового процесса все же будем иметь:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0.$$

И так как весь цикл Карно есть сумма этих элементарных процессов, то

$$\sum \left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \right) = 0.$$

Но сумма бесконечно-малых величин есть ничто иное, как их интеграл:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Последнее соотношение имеет силу для 1) обратимого, 2) кругового процесса, 3) где „рабочим“ веществом является идеальный газ. Придадим ему теперь такую форму, чтобы оно было пригодно для любого необратимого процесса с любым рабочим веществом, т. е. для всякого процесса.

1. Для необратимого кругового процесса.

Обратимый процесс становится необратимым, как только нарушается какая-либо из его характерных, выше раз'ясненных, сторон. Рассмотрим, как эти нарушения отзываются на формуле.

а. Поршень идет с трением. Тогда, очевидно, на преодоление этого трения потратится часть тепла и Q уменьшится.

б. Стенки цилиндра и вообще весь адиабатический материал пропускают тепло. Тогда часть доставляемого тепла рассеется и Q уменьшится.

в. Поступление тепла, его отдача, а вместе с этим и изменения объема газа протекают неравномерно. Нетрудно видеть, что при этом непременно будет иметь место частичное перегревание газа, и следовательно T повысится.

Но, если в формуле $\int \frac{dQ}{T} = 0$ будет уменьшаться Q или увеличиваться T , а тем более, если это будет происходить одновременно, то всякий раз:

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Оба предыдущих выражения мы можем соединить в одно и тогда получим знаменитое неравенство Клаузиуса:

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

2. Для всякого вещества.

Цикл Карно может быть осуществлен с любым веществом, находящимся в газообразном состоянии, напр. с O_2 , I_2 , H_2O и др. Уже из основного соотношения

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

ясно, что коэфф. полезного действия не зависит от природы рабочего вещества, ибо в это формулу не входит ни одной величины, характерной для идеального газа. Однако, докажем, что она справедлива для всякого вещества, лишь бы оно работало обратимо, следующим, еще более уясняющим суть дела, рассуждением.

Возьмем два цикла, один из которых будет осуществляться с идеальным газом, другой с любым другим веществом. Пусть оба цикла имеют одну и ту же температуру как у нагревателя (T_1), так и у холодильника (T_2), и оба получают одинаковое количество тепла Q_1 . Но пусть неидеальное вещество работает хуже и, следовательно, меньшее количество тепла превращает в работу.

Тогда тепло Q_2 , отданное идеальным газом, будет меньше тепла Q_2' , отданного любым веществом. $Q_2' > Q_2$.

Пустим теперь цикл идеального газа в одном направлении и реального вещества — в обратном.

Прямой ход.

Идеальный газ.

T_1

T_2

Q_1

Q_2

Тепло Q_2 перейдет от нагревателя к холодильнику.

Обратный ход.

Реальное вещество.

T_1

T_2'

Q_1

Q_2'

Тепло Q_2' перейдет от холодильника к нагревателю.

В результате одновременного сопоставления этих двух процессов мы получим перенос тепла от холодного тела к горячему в количестве $Q_2' - Q_2$, ибо $Q_2' > Q_2$.

Так как оба цикла строго обратимы, то очевидно это есть единственный результат всей манипуляции, т.е. другими словами здесь тепло само собой перешло от холодного тела к горячему. Но это невозможно, ибо это есть *perpetuum mobile II-го рода*.

Совершенно также можно доказать, что реальное вещество не может работать лучше, чем идеальный газ. Остается одно: всякое вещество в обратимых условиях работает так же, как и идеальный газ. Но тогда неравенство Клаузиуса, приведенное для идеального газа, будет справедливо для всякого вещества.

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ для всех веществ.}$$

3. Для любого необратимого процесса.

Цикл Карно, как и всякий круговой процесс, может быть разложен на два процесса, скажем ACB и BDA.

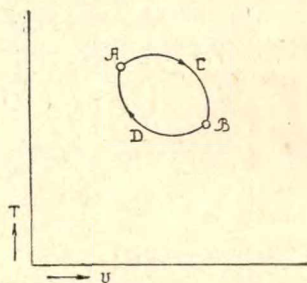
Тогда

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0; \quad \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = - \int_{BDA} \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Но } \int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx,$$

и следовательно

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}.$$



Чертеж 52. Переход к некруговому процессу.

Отсюда в высшей степени важное и неожиданное заключение: каким бы путем мы ни шли из точки A в точку B—путем-ли ACB, или путем ADB—величина интеграла

$$\int \frac{dQ}{T} \text{ остается постоянной т.е.,}$$

Величина $\int \frac{dQ}{T}$ не зависит от пути, по которому система пришла из положения A в положение B.

A отчего же зависит? Видимо только от начального и конечного состояния системы, т.е. от положения точек A и B. Но положение точек A и B является функцией параметров—следовательно и величина интеграла есть функция параметров системы, и так как последние характеризуют состояние системы, то

Величина $\int \frac{dQ}{T}$ есть некоторая функция состояния системы.

Обозначим эту функцию через S. Пусть для точки A она будет S_A и для точки B соответственно S_B .

Тогда

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A,$$

ибо здесь интеграл определенный.

Дифференцируя, получаем

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

Выше было указано, что всякий раз, когда в системе проявляются условия необратимости, дробь $\frac{dQ}{T}$ уменьшается. Следовательно, для необратимого процесса $\frac{dQ}{T} < dS$.

Соединяя обе формулы в одну мы и получим математическую формулировку II-го закона:

$$\frac{dQ}{T} \leq dS$$

для любого процесса—необратимого, некругового и с любым веществом.

§ 52. Энтропия.

Если мы возьмем изолированную систему, то тогда тепло не может ни поступать, ни уходить из системы, и следовательно $dQ = 0$.
Т.-е.

$dS > 0$ для необратимых и

$dS = 0$ для обратимых процессов.

Эта функция, увеличивающаяся при всяком необратимом процессе в изолированной системе и остающаяся постоянной при обратимом, и есть энтропия (от греческого—превращаться).

Чем больше необратимых процессов происходит в замкнутой системе, тем больше у нее делается энтропия, тем, очевидно, меньше система способна к каким-либо превращениям.

Если мы представим себе весь окружающий нас мир, как некоторую замкнутую систему, то всякий самопроизвольно идущий процесс, всегда конечно необратимый, ведет к увеличению энтропии мира. Отсюда вытекают формулировки I-го и II-го закона, данные Клаузиусом.

I-ый закон. Энергия мира постоянна.

II-ой закон. Энтропия мира стремится к максимуму.

§ 53. Выяснение понятия „энтропия“.

1. Энтропия как фактор емкости тепловой энергии.

Выше (см. стр. 4) было указано, что все виды энергии можно представить себе как произведения из двух величин—фактора емкости и фактора интенсивности. Формулы, сюда относящиеся, имели вид

$$d\varepsilon = xdy.$$

Согласно второму закону:

$$\frac{dQ}{T} = dS, \text{ или } dQ = TdS.$$

По аналогии с другими видами энергии, особенно, напр., механической, считая температуру за фактор интенсивности, мы должны признать энтропию за фактор емкости. Сравнивая эти факторы у различных энергий, путем аналогии можно несколько конкретизировать понятие энтропии.

2. Энтропия как мера деградации энергии.

Согласно первому закону в цикле Карно не происходит никаких потерь энергии. То тепло, которое было придано, разделяется на две части: одна часть идет на совершение работы, другая получается обратно в холодильнике. Так как все части цикла обратимы, то обратим и он сам, в силу чего при обратном ходе мы снова можем перенести тепло из холодильника в нагреватель и снова, затрачивая работу, получить строго эквивалентное ей количество тепла.

Однако, картина существенно меняется, как только какая-либо часть процесса становится необратимой. Это прежде всего сказывается на количестве получаемой работы.

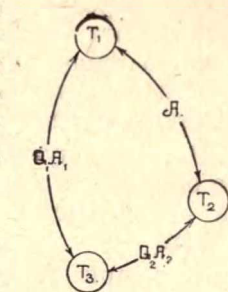
Пусть мы имеем нагреватель с температурой T_1 и к нему холодильник T_2 . Если поведем между ними процесс, то получим обратно тепло при температуре T_2 . Пусть имеется и к этому холодильнику, который собственно в таком случае будет уже нагревателем, „запасный“ холодильник с еще более низкой температурой T_3 .

Так что $T_1 > T_2 > T_3$.

Рассмотрим работы, которые получатся, если вести процессы

1. Между T_1 и T_3 , 2. Между T_2 и T_3 , 3. Между T_1 и T_2 .

1. Поведем процесс между нагревателем T_1 и „запасным“ холодильником T_3 , придавая тепло Q_1 .



Чертеж 53. Циклы Карно между тремя резервуарами.

Тогда:

$$\eta_1 = \frac{Q_1 - Q'}{Q_1} = \frac{T_1 - T_3}{T_1},$$

где Q' — тепло, отданное в холодильнике, а $Q_1 - Q'$ совершенная работа A_1 .

$$A_1 = Q_1 - Q' = Q_1 \left(\frac{T_1 - T_3}{T_1} \right) = Q_1 \left(1 - \frac{T_3}{T_1} \right).$$

2. Процесс между холодильником T_2 (теперь нагревателем) и „запасным“ холодильником T_3 при поступлении тепла даст работу A_2 :

$$\eta_2 = \frac{Q_2 - Q''}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}; \quad A_2 = Q_2 - Q'' = Q_2 \left(1 - \frac{T_3}{T_2} \right).$$

3. Работа, которую мы получили бы, ведя процесс между нагревателем T_1 и холодильником T_2 , равна разности работ A_1 и A_2 .

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_3}{T_1} \right) - Q_2 \left(1 - \frac{T_3}{T_2} \right) =$$

$$= Q_1 - \frac{Q_1 T_3}{T_1} - Q_2 + \frac{Q_2 T_3}{T_2} = Q_1 - Q_2 - T_3 \left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \right).$$

Но выражение, стоящее в скобках, есть то, которое мы уже имели на стр. 81. Там было доказано, что:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \int \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S.$$

Тогда:

$$A = Q_1 - Q_2 - T_3 \Delta S,$$

т.е. работа, полученная в результате процесса, равна сообщенному теплу минус отданное тепло, да минус еще некоторый член, представляющий произведение из наинизшей температуры и изменения энтропии. Это изменение энтропии как раз имеет место при процессе $T_1 \rightarrow T_2$.

Если процесс был обратим, то $\Delta S = 0$ и следовательно полученная работа точно равна использованному теплу, как то мы и имели для цикла Карно, состоявшего из четырех обратимых процессов. Как только появляется необратимость, то ΔS уже не нуль, и работа не соответствует теплу, для нее предназначенному.

В таком случае: $Q_1 - Q_2 = A + T_3 \Delta S$, т.е. тепло, которое должно было бы нацело перейти в работу, теперь разделяется на две части: одна превращается в работу, а другая получается в виде тепла же $T_3 \Delta S$.

Т. о. при обратимом процессе $Q_1 = A + Q_2$, при необратимом $Q_1 = A' + T_3 \Delta S + Q_2$, при чем $A' < A$.

Отсюда ясно, что необратимость понижает коэфф. полезного действия процесса, ибо способность некоторой части энергии превращаться целиком в работу понижается—энергия „портится“—энергия деградируется.

Деградацией энергии называется неполный переход ее в работу в силу условий необратимости процесса.

Чем больше ΔS , тем больше деградация, т.е. энтропия есть мера деградации энергии.

3. Энтропия пропорциональна массе.

Величина интеграла $\int \frac{dQ}{T}$, как мы видели, не зависит от пути,

по которому система пришла из одного состояния в другое. Так что какими бы путями мы ни совершали процесс перехода, мы всегда получим одно и то же изменение энтропии. Мы можем совершить процесс двумя путями:

1. Перевести сразу всю систему. Пусть тогда энтропия будет S .

2. Разделить систему на части и переводить по частям. Тогда, если энтропии от перевода частей будут соответственно $S_1, S_2, S_3 \dots$, очевидно все изменение равно:

$$S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Т.-е.

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Энтропия системы равна сумме энтропий составных частей. Это позволяет нам говорить об энтропии моля, энтропии грамма, энтропии литра и т. д.

§ 54. Вычисление энтропии для идеальных газов.

1. Параметры T и v .

Согласно второму закону: $dS = \frac{dQ}{T}$, и согласно первому

$$dQ = C_v dT + p dv.$$

Подставляя dQ в первую формулу получим:

$$dS = \frac{C_v dT + p dv}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv.$$

Приведем второй член к удобоинтегрируемому виду:

$$pv = RT; \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v};$$

Тогда

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + R \frac{dv}{v}.$$

Интегрируя получаем:

$$\int dS = \int C_v \frac{dT}{T} + \int R \frac{dv}{v}.$$

$$S = C_v \ln T + R \ln v + S',$$

где S' есть константа интегрирования.

Из полученной формулы ясно, что мы не в состоянии получить абсолютного значения для энтропии благодаря неопределенной константе интегрирования. Если мы возьмем значения энтропии для двух каких-либо состояний, то мы можем получить абсолютное значение их разности, ибо при вычитании константы S' сократятся.

$$S_1 = C_v \ln T_1 + R \ln v_1 + S'.$$

$$S_2 = C_v \ln T_2 + R \ln v_2 + S'.$$

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

В технике условливаются считать энтропию при 0°C и 760 мм. давления за нуль, и от этого нуля и производят отсчеты.

Как увидим ниже, определение абсолютного значения энтропии возможно с помощью третьего закона термодинамики.

2. Параметры T и p .

Заменяя теперь в формуле

$$S = C_v \ln T + R \ln v + S'$$

объем через давление из уравнения Клапейрона, получим зависимость энтропии от T и p :

$$v = \frac{RT}{p}; \ln v = \ln R + \ln T - \ln p.$$

Подставляя, получим

$$S = C_v \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S'.$$

Вынесем за скобку $\ln T$ у первого и третьего члена, и обозначим $R \ln R + S'$ через S'' .

$$S = (C_v + R) \ln T - R \ln p + S''.$$

Но $C_v + R = C_p$. Тогда

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S''.$$

И для двух состояний

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

3. Параметры p и v .

Преобразования аналогичны предыдущим:

$$T = \frac{pv}{R}; \ln T = \ln p + \ln v - \ln R.$$

$$S = C_v (\ln p + \ln v - \ln R) + R \ln v + S'.$$

Раскрываем скобки и вводим $C_v \ln R$ в константу:

$$S = C_v \ln p + C_v \ln v + R \ln v + S''.$$

Выносим за скобку $\ln v$:

$$S = (C_v + R) \ln v + C_v \ln p + S''.$$

Т.е.

$$S = C_p \ln v + C_v \ln p + S''.$$

И так как $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$, то $C_p = \gamma C_v$.

$$S = \gamma C_v \ln v + C_v \ln p + S'',$$

или вынося за скобку C_v и соединяя \ln :

$$S = C_v \ln p v^\gamma + S''.$$

И для двух состояний:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2 v_2^\gamma}{p_1 v_1^\gamma}.$$

Выведенные формулы позволяют нам, зная параметры начального состояния и конечного, вычислить изменение энтропии. Вот почему энтропия и есть функция состояния.

§ 55. Предсказание направления процесса.

Всякий процесс, идущий в природе сам собой, необратим и, следовательно, сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, если мы для какого-либо предполагаемого процесса вычислим изменение энтропии и оно будет положительно, то мы можем предсказать заранее, что этот процесс пойдет сам собой. В простейших случаях это производится так:

1. Идеальный газ расширяется в вакуум, занимая вдвое больший об'ем. $T = \text{const.}$; $v_2 = 2v_1$.

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 0, \text{ ибо } T_1 = T_2.$$

$$\text{Тогда } S_2 - S_1 = R \ln 2, \text{ ибо } v_2 = 2v_1.$$

Изменение положительно—процесс пойдет сам собой.

2. Два газа диффундируют друг в друга. $T = \text{const.}$ Первый член в формуле—нуль.
Для одного газа:

$$S_2' - S_1' = R \ln \frac{2v_1'}{v_1'} = R \ln 2.$$

Для другого:

$$S_2'' - S_1'' = R \ln \frac{2v_1''}{v_1''} = R \ln 2.$$

Общее изменение энтропии есть сумма отдельных изменений:

$$S_2 - S_1 = 2R \ln 2.$$

Изменение положительно—процесс пойдет сам собой.

Задачи.

1. 100 грамм водорода нагреты при постоянном давлении в 3 атм. от 2° до 200° . Каково изменение энтропии?

Реш.: Изменяются об'ем и температура:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

100 грамм есть 50 молей H_2 . При 2° и 3 атм. они займут об'ем $p v = R T n$; $3 \cdot v = 0.082 \cdot 275 \cdot 50$; $v = 376$ литров.

При 200° они займут $\frac{376 \cdot 473}{275} = 646,7$ литров.

$$S_2 - S_1 = \Delta S = 4,93 \cdot 50 \cdot 2,3 \lg \frac{473}{275} + 1,986 \cdot 50 \cdot 2,3 \lg \frac{646,7}{376}.$$

$$\Delta S = 187,29 \text{ кал. на градус.}$$

2. 12 гр. O_2 охлаждаются от $20^\circ C$ до -40° , в то же время давление повышается от 1 до 60 атм. Каково изменение энтропии?

$$\text{Реш.: } S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1};$$

$$12 \text{ гр. есть } \frac{12}{32} = 0,375 \text{ молей; } C_p = 4,99 + 1,98 = 6,97.$$

$$S_2 - S_1 = 6,97 \cdot 0,375 \cdot 2,31 \lg \frac{233}{293} - 1,986 \cdot 0,375 \cdot 2,31 \lg \frac{60}{1}.$$

$$\Delta S = - 3.642 \text{ кал./градус.}$$

3. 2 литра аргона, находящиеся под давлением в 2 кило на кв. см., нагреваются так, что объем их увеличивается до 8 литров и давление до 12 атм. Каково изменение энтропии, если начальная температура 100°C ?

$$\text{Реш.: } S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2 v_2^\gamma}{p_1 v_1^\gamma}.$$

Вычислим число молей аргона по $p v = R T n$.

$$p = \frac{2000}{1033 \cdot 6} = 1,93 \text{ атм.}$$

$$\text{Тогда } 1 \cdot 93 \cdot 2 = 0 \cdot 082 \cdot 373 \cdot n; \quad n = 0 \cdot 126 \text{ молей.}$$

$$S_2 - S_1 = 2 \cdot 98 \cdot 0 \cdot 126 \cdot 2 \cdot 31 \lg \frac{12 \cdot 8^{1 \cdot 6}}{1 \cdot 93 \cdot 2^{1 \cdot 6}};$$

$$\Delta S = 1 \cdot 516 \text{ кал./градус.}$$

4. 1 кило воды, находящийся при 0°C и 1 атм., нагревается настолько, что 500 гр. воды обращаются в пар. Каково изменение энтропии, если скрытая теплота испарения воды = 636 кал. на грамм?

Реш.: а) Изменение энтропии при нагревании до температуры кипения.

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Пренебрегая изменением объемов ($v_2 = v_1$), получим

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

$$C_v \text{ для жидкой воды} = 18. \text{ Число молей в } 1000 \text{ гр.} = \frac{1000}{18} = 55 \cdot 51.$$

$$S_2 - S_1 = 18 \cdot 55 \cdot 51 \cdot 2 \cdot 31 \lg \frac{373}{273}; \quad \Delta S = 311 \cdot 76 \text{ кал./гр.}$$

б) Изменение энтропии при испарении 500 гр. воды.

$dS = \frac{dQ}{T}$. При $T = \text{const}$, $S = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$, где Q есть скрытая теплота испарения.

$$\Delta S = \frac{636 \cdot 500}{373} = 852 \cdot 5 \text{ кал./градус.}$$

$$\text{Все изменение } 311 \cdot 76 + 852 \cdot 5 = \underline{1164 \cdot 26 \text{ кал./градус.}}$$

II-й закон и вероятность состояния.

§ 56. Энтропия и вероятность.

Мы знаем, что в изолированной системе процесс, при котором энтропия будет увеличиваться, пойдет сам собой. Однако, нам совершенно неизвестна причина этого явления—почему процессы в природе протекают в одну сторону. На этот вопрос дал ответ Л. Больцман (1895).

Если в комнате книги лежат в шкафу, бумага в столе, перья в коробке, то мы говорим, что в комнате порядок. Если книги, бумага и перья будут равномерно перемешаны и разбросаны по комнате—мы говорим, в комнате беспорядок. Совершенно аналогично можно рассуждать и о всяком собрании любых мелких предметов, вплоть до газовых молекул. Если система состоит из двух различных газов перед моментом начала диффузии, мы можем говорить, что в системе есть некоторый порядок. Когда диффузия окончится, газы будут равномерно перемешаны, система становится беспорядочной. Аналогично этому в стержне, один конец которого нагрет, а другой холоден, будет больший порядок, чем когда тепло равномерно в нем распределится.

Оба процесса—диффузии и распределения тепла—идут в природе сами собой, т.-е. с увеличением энтропии и, следовательно, оба с увеличением беспорядка. Если мы возьмем одну и ту же систему и зададим ей два состояния—одно с большим порядком, другое—с меньшим, то, так как в природе процессы с увеличением энтропии и, следовательно, с увеличением беспорядка идут сами собой, очевидно система с меньшим порядком будет встречаться чаще, чем с большим. Другими словами, система с меньшим порядком более „вероятна“, чем с большим.

Т.-е. система с большей энтропией будет обладать и большей вероятностью.

§ 57. Математическая вероятность.

Это есть отношение числа благоприятных случаев к числу вообще возможных. Если в урне пять белых шаров и один черный, то вероятность того, что мы вынем черный, равна одной шестой. Если черных три и белых три, то вероятность того, что мы вынем черный, равна $\frac{3}{6}$ т.-е. $\frac{1}{2}$. Вытаскиваем карту из колоды в 52 карты.

Вероятность того, что это дама пик $= \frac{1}{52}$, что это вообще дама $\frac{4}{52}$, что

это пики $\frac{13}{52}$ и т. д. Докажем теперь, что

Вероятность совпадения двух событий равна произведению вероятностей каждого события.

Если имеем две урны, в каждой по 10 шаров и из них по одному черному, то какова вероятность вытащить одновременно из обеих урн два черных шара?

Вероятность есть отношение числа благоприятных случаев к числу возможных. Благоприятных случаев здесь очевидно один. Подсчитаем возможные случаи.

На каждый шар из одной урны мы можем вытащить 10 шаров из другой, т.е. здесь 10 случаев, и так как шаров в первой урне 10, то всех возможных случаев $10 \cdot 10 = 100$. Тогда вероятность совпадения равна $\frac{1}{100}$, т.е. $\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10}$.

Таким образом вероятность того, что из двух колод карт мы вытащим одновременно двух дам пик $= \frac{1}{52} \cdot \frac{1}{52}$, одновременно каких-либо дам $\frac{4}{52} \cdot \frac{4}{52}$, одновременно пиковые масти $\frac{13}{52} \cdot \frac{13}{52}$ и т. д.

Если обозначим вероятность отдельных событий через W_1 и W_2 и вероятность совпадения через W , то очевидно

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

§ 58. Вывод формулы Больцмана.

Если система с большей энтропией обладает большей вероятностью, то очевидно энтропия является некоторой функцией вероятности состояния данной системы

$$S = f(W).$$

Возьмем две системы с энтропиями S_1 и S_2 и вероятностями W_1 и W_2 , не входя покуда в рассмотрение того, что именно следует здесь понимать под вероятностью состояния. Пусть совокупность этих двух систем будет иметь энтропию S и вероятность W .

$$\text{Тогда} \quad S_1 = f(W_1); \quad S_2 = f(W_2) \quad \text{и} \quad S = f(W).$$

Но энтропия системы есть сумма энтропий ее составных частей, так что

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2),$$

т.е.

$$f(W) = f(W_1) + f(W_2).$$

И так как $W = W_1 \cdot W_2$, то

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

По виду этой функции мы догадываемся, что она логарифмическая, ибо:

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b.$$

Тогда

$$S = k \ln W,$$

где k —некоторый фактор пропорциональности. Позднее мы увидим, что $k = \frac{R}{N}$, где R —газовая постоянная, N —число Лошмидта, т.е. k —есть газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле.

§ 59. Термодинамическая вероятность.

Состояние, в котором находится данная порция газа, может быть описано двояким способом. Во-первых, мы можем дать параметры данного газа p , v и T —это будет суммарное описание, ибо газ состоит из множества молекул, движущихся с различной скоростью. Этим суммарным описанием мы характеризуем макросостояние данного газа. Во-вторых, мы можем дать положение каждой молекулы в пространстве, направление ее движения и скорость последнего. Зная эти величины для каждой молекулы, мы, очевидно, можем определить состояние и всей системы.

Положение молекулы в пространстве определяется ее тремя координатами x , y и z , а направление и скорость движения слагающими этой скорости ξ , η и ζ . Определяя эти величины, мы характеризуем микросостояние данного газа.

Таким образом, макросостояние есть суммарный эффект, от времени независимый, ибо если мы будем сохранять постоянными p , v и T , то и макросостояние будет постоянно.

Микро же состояние зависит от того момента, в который мы „обращаем внимание“ на систему, ибо как в предшествующий, так и в последующий моменты положение и скорость каждой частицы были другие.

Так как макросостояние есть суммарный эффект, получающийся в результате сложения множества отдельных величин и так как эти величины в различные моменты для различных молекул не одинаковы, то, очевидно, одно определенное макросостояние может получиться как результат множества различных микросостояний. Число этих микросостояний для различных макросостояний колеблется в весьма широких пределах.

Зададим какой-либо системе два макросостояния—одно с большим, другое с меньшим числом микросостояний.

Так как первое макросостояние может осуществиться большим числом способов (ибо оно имеет много микросостояний), то очевидно у нас больше шансов встретить в природе именно это состояние, а не второе. Другими словами, первое состояние системы с термодинамической точки зрения более вероятно, чем второе, т.е. оно обладает большей термодинамической вероятностью.

Термодинамической вероятностью состояния системы называется число микросостояний, посредством которых данное состояние может осуществиться.

Эта вероятность и есть W формулы предыдущего параграфа.

§ 60. Фазовое пространство.

Для того, чтобы точно охарактеризовать микросостояние какой-либо системы в данный момент, необходимо знать для каждой молекулы три координаты ее положения в пространстве и три слагающих ее движения, которые дадут нам как скорость движения, так и его направление. Если бы мы захотели изобразить состояние молекулы в данный момент графически, то пришлось бы построить график из шести координат. Точка в этом графике имела бы шесть различных значений для $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$. Очевидно, такой график возможен только в шестимерном пространстве, подобно тому, как в обычном трехмерном графике мы имеем для точки только три координаты.

Такое воображаемое многомерное пространство, служащее лишь для графических изображений, называется „фазовым пространством“. Термин „фазовый“ происходит от того, что в зависимости от совокупности всех координат для всех молекул говорят, по предложению В. Гиббса, о „фазе“, в которой находится газ или система в настоящий момент. Термин „фаза“ взят здесь из волновой теории и его не следует смешивать с „фазой“ агрегатного состояния.

Фазовое пространство бывает самых разнообразных измерений вплоть до бесконечно-большого их числа. Удобство этого метода заключается в том, что, в случае выбора всего лишь двух координат, фазовое пространство будет плоскостью. Тогда „история“ данной системы изображается весьма простыми и наглядными кривыми.

§ 61. Термодинамическая вероятность как [число комплексий.

Если мы представим себе систему, состоящую из некоторого количества газа, находящегося при определенных условиях, то каждая молекула этого газа будет иметь, вообще говоря, различные x, y, z , и ξ, η и ζ , ибо все они находятся в различных пунктах сосуда и движутся с различными скоростями в разных направлениях. Параметры T и p есть лишь суммарный эффект, некоторая средняя статистическая величина, получающаяся как общий результат шести выше-названных величин.

Будем изображать теперь микросостояние системы в данный момент в шестимерном графике. Для этого разделим весь график на отдельные весьма малые участки. Каждый участок будет иметь вполне определенные значения для $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$. Пусть „объем“ каждого участка равен:

$$\Delta \sigma = dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta$$

Определим теперь все шесть координат для каждой молекулы системы и, в зависимости от этих величин, поместим фигуративную точку данной молекулы в соответствующий участок графика. Тогда все молекулы „распределятся“ по участкам фазового пространства некоторым вполне определенным образом, и мы получим полное графическое изображение состояния системы в данный момент.

Изобразив символически каждый участок графика просто квадратом, возьмем для простоты восемь таких квадратов и посмотрим, как распределятся в них фигуративные точки, скажем, 12-ти молекул.

Пусть распределение осуществится так, что в участке № 1 будут две фигуративных точки, во втором—ни одной, в третьем—одна, в четвертом—три, в пятом—ни одной, в шестом—две, в седьмом—ни одной и в восьмом—четыре. Возможны конечно и другие комбинации.

№№	1	2	3	4	5	6	7	8
	о о		о	о о		о о		о о
	о			о о				о о

Чертеж 54. Пространственное распределение.

Каждая такая комбинация называется „пространственным распределением“, при чем под пространством здесь подразумевается не обычное пространство, а графическое, „фазовое“.

Каждое отдельное пространственное распределение может, очевидно, осуществиться различными способами, в зависимости от того, какая именно молекула в каком именно участке „находится“. Если мы занумеруем каждую молекулу и таким образом будем их всех „знать“, то пространственное распределение, взятое выше для примера, может быть осуществлено различными нижеизображенными способами I, II, III и т. д.

I	1 8	3	5 7 9	4 6	2 10 11 12
II	3 7	11	8 4 6	12 1	2 5 9 10
III	11 4	7	1 3 9	10 2	5 6 8 12

Чертеж 55. Комплексии.

Каждая такая комбинация называется „комплексией“. Ясно, что это есть ничто иное, как микросостояние системы в данный момент, ибо зная такую комплексию, мы знаем как местоположение каждой молекулы в данный момент, так и характер ее движения.

Но выше мы видели, что термодинамическая вероятность есть число микросостояний, посредством которых данное макросостояние может осуществиться. Так как комплексия и есть микросостояние, то, очевидно,

Термодинамическая вероятность есть число комплексий, посредством которых данное пространственное распределение может осуществиться.

Для взятого нами числового примера число комплексий может быть высчитано по простым алгебраическим комбинационным формулам:

$$W = \frac{12!}{2! 1! 3! 2! 4!}; \text{ т. - е. } = \frac{479001600}{576} = 831600.$$

Если молекул будет N и они распределятся так, что в каждый участок попадут N_0, N_1, N_2 и т. д. молекул соответственно, то

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! N_3! \dots}$$

при чем $N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \dots$

§ 62. II-ой закон в редакции Л. Больцмана.

Если процесс протекает сам собой, то при этом энтропия системы увеличивается. Согласно формуле Больцмана

$$S = k \ln W$$

должна также увеличиться и вероятность состояния, т.е. должно увеличиваться число комплексий. Так как число комплексий выражается вышеизображенной дробью, то это увеличение может осуществиться:

- а) увеличением числителя,
- б) уменьшением знаменателя.

Если будет увеличиваться числитель, то, следовательно, в системе будет расти число молекул, а это возможно лишь в том случае, если система не замкнута. Для замкнутой системы число молекул будет постоянным, и посему увеличение вероятности возможно лишь за счет уменьшения знаменателя.

Не трудно видеть, что знаменатель будет иметь минимум тогда, когда отдельные сомножители будут равны между собой, ибо напр. переход одной молекулы в предыдущем примере из отделения 8-го в № 3 даст $2! 2! 3! 2! 3! = 288$ вместо прежних 576.

Он уменьшится еще значительно, если увеличится число занятых ячеек. Тогда напр. при перемещении одной молекулы из № 4 в № 3 и двух из № 8 в № 7 получим

$$2! 2! 2! 2! 2! = 64.$$

Т. о. наибольшее число комплексий мы имеем тогда, когда молекулы распределятся по участкам совершенно равномерно. Позднее мы докажем это в самом общем виде. Тогда, очевидно, мы будем иметь и наибольшую энтропию. Так как мы условились такое равномерное распределение считать наиболее беспорядочным, наиболее хаотичным, то ясно, что с увеличением энтропии растет хаос в системе. Отсюда редакция II-го закона Л. Больцмана:

Мир стремится к хаосу.

§ 63. II-ой закон и атомистика.

Для того, чтобы вышеизложенное „распределение“ могло осуществиться, необходимо, чтобы материя состояла из отдельных, дискретных, независимых друг от друга и не имеющих собственной воли частиц. Только тогда возможно безусловное увеличение энтропии при необратимых процессах. Так как мы это увеличение постоянно наблюдаем, то отсюда мы и делаем заключение о реальном существовании таких дискретных частиц. Собственно, с точки зрения II-го закона, эти частицы не обязаны быть неделимыми, однако всеми считается, что эти частицы и есть как раз атомы и молекулы, и по-сему атомистика может рассматриваться как следствие II-го закона термодинамики.

Т. о. причиной увеличения энтропии является структура материи, состоящей из очень большого числа отдельных независимых и не имеющих собственной воли частиц. Последним условием определяется также и степень как достоверности, так и приложимости II-го закона.

Сопоставление I-го и II-го закона.

§ 64. Характеристические функции.

Выше мы определили состояние системы как совокупность физических условий, при которых данная система находится. Эти условия определяются тремя параметрами p , v и T . Однако это вполне определяет состояние лишь тех систем, у которых возможно изменение только p , v и T и где, наприм., не имеют места никакие физико-химические процессы. Так, в системе соль + насыщ. раствор + пар при одинаковых p , v , T —возможны различные соотношения между количествами соли твердой и растворенной с одной стороны, и между водой раствора и водой парообразной—с другой. Система, состоящая из частично диссоциированного H_2 , для своей полной характеристики требует кроме p , v и T еще и сведений о числе диссоциированных молекул и т. под.

Выведенные два закона термодинамики

$$dQ = dU + dA \text{ и } dQ = TdS$$

совместно с уравнением состояния

$$f = (p, v, T) = 0$$

содержат в себе собственно все необходимые величины для всесторонней характеристики состояния системы, как в смысле ее равновесия, так и в смысле возможности того или иного процесса. Однако для того, чтобы этими параметрами можно было пользоваться для физико-химической характеристики, необходимо введение еще некоторой добавочной функции. И вот почему.

Исключим из первых двух уравнений dQ . Тогда получим:

$$TdS = dU + dA,$$

и так как $dA = pdv$, то

$$TdS = dU + pdv.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением состояния, мы видим, что у нас имеется два уравнения с пятью неизвестными— p , v , T , U и S . Если мы будем задавать теперь—как и прежде—два из этих параметров, то три останутся неопределимыми, и для их определения у нас всего лишь два уравнения. Очевидно, чтобы задача была определенной, необходимо еще одно уравнение, еще одна зависимость между этими параметрами.

Эта зависимость и дается в виде так наз. характеристических или термодинамических функций.

Таких функций известно несколько:

1. Свободная энергия $F = U - TS$ (Хельмгольц. 1882).

2. Термодинамический потенциал:

$$\Psi = U - TS + pv \text{ (Дюэм, Гиббс. 1886).}$$

3. Функция Планка $\Phi = S - \frac{U + pv}{T}$ (1883), и др.

Общей особенностью всех таких функций является их способность давать частные производные по основным параметрам, определяющие собой какие-либо существенные свойства изучаемой системы.

Если для свободной энергии F мы примем за основные параметры T и v , то дифференцируя имеем:

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Из двух законов термодинамики имеем:

$$TdS = dU + dA.$$

Подставляя, получим

$$dF = dU - dU - dA - SdT.$$

И так как $dA = pdv$, то

$$dF = -pdv - SdT.$$

Берем частные производные:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \text{ и } \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p.$$

Т.е. частные производные по основным параметрам определяют энтропию и давление.

Аналогично для термодинамического потенциала:

$$\Psi = U - TS + pv; d\Psi = dU - TdS - SdT + pdv + vdp.$$

Подставляя $TdS = dU + dA$, получим

$$d\Psi = dU - dU - dA - SdT + pdv + vdp.$$

И после сокращения:

$$d\Psi = -SdT + vdp.$$

Частные производные, если принять за основные параметры T и p , будут:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_p = -S \text{ и } \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p}\right)_T = v.$$

Так как в дальнейшем мы будем пользоваться только этими двумя функциями, то другие мы оставим без рассмотрения.

§ 65. Свободная энергия.

В параграфе о деградации энергии была выведена следующая зависимость:

$$A = Q_1 - Q_2 - T_3 \Delta S.$$

Здесь $Q_1 - Q_2$ есть некоторое количество тепла, которое должно превратиться в работу при обратимом процессе. Если процесс необратим, то член $T_3 \Delta S$ не нуль, и тепло $Q_1 - Q_2$ не все переходит в работу—часть его получается в виде тепла же.

В данном случае у нас идет речь о механической работе и о тепловой энергии. Если мы возьмем любые виды энергии, то тогда обозначая A через F и $Q_1 - Q_2$ через U , получим

$$F = U - TS,$$

ибо значек при одном T не играет роли.

Энергия F , которая при данных условиях во всяком случае может быть превращена в работу, называется свободной энергией. Из предыдущего выражения получаем

$$U = F + TS,$$

т.е. вся энергия U , имеющаяся при данных условиях в нашем распоряжении, распадается на две части: F —свободную, могущую дать работу и TS —связанную, получаемую лишь в виде тепла.

Из предыдущего параграфа имеем

$$dF = -dA - SdT.$$

Если температура будет постоянна, т.е. процесс будет идти в изотермических условиях, то $T = \text{const.}$ и $-SdT = 0$. Откуда

$$dF = -dA.$$

Если система совершает внешнюю работу при изотермическом обратимом процессе, то изменение ее свободной энергии численно одинаково с совершенной внешней работой.

Если во время процесса, кроме постоянства температуры, будем поддерживать постоянство объема, т.е. процесс будет идти без совершения внешней работы, то $-pdv = 0$ и $-dA = 0$. Тогда

$$dF = 0 \text{ для обратимого и}$$

$$dF < 0 \text{ для необратимого процесса.}$$

Т. о., если в системе протекает самопроизвольный необратимый процесс при $T = \text{const.}$ и $v = \text{const.}$, то свободная энергия системы уменьшается.

§ 66. Термодинамический потенциал.

Выше было выведено

$$d\Psi = -SdT + vdp.$$

Эта функция значительно удобнее предыдущей, ибо ее можно учитывать при $T = \text{const.}$ и $p = \text{const.}$, т.е. при химической реакции, идущей при постоянной температуре и в открытом сосуде. Тогда для обратимых процессов $d\Psi = 0$ и для необратимых $d\Psi < 0$.

Термодинамический потенциал есть функция, остающаяся постоянной при обратимых процессах, идущих при $T = \text{const.}$ и $p = \text{const.}$, и уменьшающаяся при необратимых процессах, идущих в тех же условиях.

Это есть „свободная энергия“ при постоянной температуре и постоянном давлении.

§ 67. Условия равновесия системы.

Так как условием обратимости было условие перехода системы из равновесного состояния в равновесное же, то, очевидно, условиями равновесия системы будут условия обратимости. Согласно вышесказанному, система будет находиться в равновесии, когда:

$$dS = 0, dF = 0, d\Psi = 0.$$

§ 68. Уравнение Хельмгольца.

Согласно принципу Бертелло мерой для измерения сродства может служить тепловой эффект реакции. Однако, это справедливо лишь для абсолютного нуля—при иных температурах сродство, т.-е. максимальная работа процесса, отличается от теплового эффекта на некоторую величину. Эта величина определяется уравнением Хельмгольца.

Если мы в уравнение свободной энергии

$$F = U - TS$$

подставим частную производную $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$, то получим

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v.$$

Это собственно и есть уравнение Хельмгольца.

Позднее мы придадим ему форму, в которой оно применяется в химии.

Значение константы к уравнения Больцмана*).

§ 69. Вывод $S = -kN \sum W_n \ln W_n$.

Выше мы имели (стр. 96):

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!N_3!\dots}, \text{ где } N_0 + N_1 + N_2 + \dots = N.$$

Так как все N представляют собой большие числа, то к ним приложима так называемая формула Стирлинга, согласно которой, если N большое число, то

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Подставляя наверх получаем

$$W = \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2} \cdot \dots}.$$

Т.-е.

$$W = \frac{N^N}{e^N} \cdot \frac{e^{N_0}}{N_0^{N_0}} \cdot \frac{e^{N_1}}{N_1^{N_1}} \cdot \frac{e^{N_2}}{N_2^{N_2}} \cdot \dots$$

Так как $N = N_0 + N_1 + N_2 \dots$, то все верхние e сократятся с нижним. Верхнее же

$$N^N = N^{N_0} \cdot N^{N_1} \cdot N^{N_2} \cdot N^{N_3} \dots$$

и тогда

$$W = \left(\frac{N}{N_0}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \cdot \dots$$

Обозначим теперь

$$\frac{N_0}{N} = W_0, \quad \frac{N_1}{N} = W_1, \quad \frac{N_2}{N} = W_2 \dots \frac{N_n}{N} = W_n \dots \dots \dots (1)$$

*) Этот отдел предназначен только для лиц, специализирующихся по физико-химии и интересующихся статистической механикой. Студенты без ущерба для дальнейшего могут его опустить (§§ 69—75).

Здесь W_n будет, очевидно, математическая вероятность того, что данная молекула (скажем № 11) попадет в n -ый участок.

Тогда

$$W = \left(\frac{1}{W_0}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{1}{W_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{1}{W_2}\right)^{N_2} \cdot \dots$$

Подставляя это в $S = k \ln W$ получим

$$S = k \ln \left[\left(\frac{1}{W_0}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{1}{W_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{1}{W_2}\right)^{N_2} \cdot \dots \right].$$

Для примера развернем у \ln лишь два члена:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1}{W_0} \right)^{N_0} \cdot \left(\frac{1}{W_1} \right)^{N_1} &= N_0 \ln \frac{1}{W_0} + N_1 \ln \frac{1}{W_1} = \\ &= N_0 \ln 1 - N_0 \ln W_0 + N_1 \ln 1 - N_1 \ln W_1. \end{aligned}$$

Так как $\ln 1 = 0$ и из (1) $N_0 = N W_0$, . . . $N_n = N W_n$,

то

$$S = -k(N W_0 \ln W_0 + N W_1 \ln W_1 + N W_2 \ln W_2 + \dots).$$

Или

$$\underline{S = -k N \sum W_n \ln W_n.}$$

§ 70. Вывод закона распределения.

а) Вывод $\sum \delta W_n = 0$ и $\sum \ln W_n \delta W_n = 0$.

Если система будет находиться в равновесии, то энтропия ее будет максимальна и $\delta S = 0$.

Так как $S = -k N \sum W_n \ln W_n$, то $\delta S = -k N \sum \delta(W_n \ln W_n)$.

Очевидно

$$\delta(W_n \ln W_n) = W_n \delta \ln W_n + \ln W_n \delta W_n.$$

Что даст:

$$\delta(W_n \ln W_n) = W_n \frac{\delta W_n}{W_n} + \ln W_n \delta W_n.$$

Подставляя получим

$$\delta S = -k N \sum (\ln W_n \delta W_n + \delta W_n) = 0.$$

Так как $-k N \neq 0$, то

$$\sum \ln W_n \delta W_n + \sum \delta W_n = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

Мы обозначали: $\frac{N_0}{N} = W_0$; $\frac{N_1}{N} = W_1$

Очевидно сумма:

$$W_0 + W_1 + W_2 + \dots + W_n + \dots = 1, \dots (2)$$

ибо $N_0 + N_1 + N_2 + \dots = N$ и следовательно

$$\delta W_0 + \delta W_1 + \delta W_2 + \dots \delta W_n + \dots = 0,$$

т.е.

$$\Sigma \delta W_n = 0.$$

Тогда по (1)

$$\Sigma \ln W_n \delta W_n = 0.$$

б) Вывод $\Sigma \bar{\varepsilon}_n \cdot \delta W_n = 0$.

Обозначим через $\bar{\varepsilon}_0, \bar{\varepsilon}_1, \bar{\varepsilon}_2, \dots$ средние значения энергий молекул, лежащих в 0, 1, 2, . . . и т. д. участках. Тогда вся энергия системы:

$$U = N_0 \bar{\varepsilon}_0 + N_1 \bar{\varepsilon}_1 + N_2 \bar{\varepsilon}_2 + \dots = N \bar{\varepsilon},$$

если $\bar{\varepsilon}$ есть средняя энергия из всех молекул.

Так как: $N_0 = W_0 N$; $N_1 = W_1 N$ и т. д., то

$$U = N(W_0 \bar{\varepsilon}_0 + W_1 \bar{\varepsilon}_1 + W_2 \bar{\varepsilon}_2 + \dots) = \\ = N \Sigma W_n \bar{\varepsilon}_n \text{ и } \delta U = N \Sigma \bar{\varepsilon}_n \delta W_n = 0.$$

Так как $N \neq 0$, то

$$\Sigma \bar{\varepsilon}_n \delta W_n = 0.$$

в) Введение постоянных α и β .

Имеем теперь три соотношения:

$$\Sigma \ln W_n \delta W_n = 0; \quad \Sigma \delta W_n = 0; \quad \Sigma \bar{\varepsilon}_n \delta W_n = 0.$$

Умножаем два последних на произвольные множители b и β и складываем с первым:

$$\Sigma \ln W_n \delta W_n + b \Sigma \delta W_n + \beta \Sigma \bar{\varepsilon}_n \delta W_n = 0.$$

Выносим $\Sigma \delta W_n$ за скобку:

$$\Sigma \delta W_n (\ln W_n + b + \beta \bar{\varepsilon}_n) = 0.$$

Откуда

$$\ln W_n + b + \beta \bar{\varepsilon}_n = 0,$$

т.е.

$$\ln W_n + \beta \bar{\varepsilon}_n = -b.$$

Если обозначить $-b$ через $\ln \alpha$, то

$$\ln W_n = \ln \alpha - \beta \bar{\varepsilon}_n; \dots \dots \dots (1)$$

Откуда

$$W_n = \alpha \cdot e^{-\beta \bar{\varepsilon}_n}$$

Полученная формула говорит, что распределение W_n не зависит от координат положения, т.е., что при максимуме энтропии распределение равномерное.

§ 71. Модуль распределения.

Константа β предыдущей формулы играет очень важную роль в статистической механике, ибо величина обратная ей есть т. наз. модуль распределения. Выясним содержание этого термина.

Из формулы распределения следует:

$$\Sigma W_n = \alpha \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n} \text{ и так как } \Sigma W_n = 1,$$

то

$$\alpha = \frac{1}{\Sigma e^{-\beta \varepsilon_n}}.$$

Выше было выведено:

$$S = -kN \Sigma W_n \ln W_n.$$

Подставляя значение $\ln W_n$ из (1) с пред. стр. получим

$$S = -kN \Sigma W_n (\ln \alpha - \beta \varepsilon_n).$$

Подставляя значение α , имеем:

$$S = -kN \Sigma W_n \left(\ln \frac{1}{\Sigma e^{-\beta \varepsilon_n}} - \beta \varepsilon_n \right).$$

Развертывая \ln и раскрывая скобки, получим

$$\begin{aligned} S &= -kN \Sigma W_n (\ln 1 - \ln \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n} - \beta \varepsilon_n) = \\ &= kN \Sigma W_n \ln \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n} - kN \Sigma W_n \beta \varepsilon_n. \end{aligned}$$

И так как $\Sigma W_n = 1$ и $N \varepsilon_n = U$, то

$$S = kN \ln \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n} + k\beta U \quad \dots \dots \dots (1)$$

Если возьмем теперь производную от S по U , то она будет равна $\frac{1}{T}$, ибо $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T}$, так как у нас энергия только тепловая.

Или:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}.$$

Тогда:

$$dS = d(kN \ln \Sigma e^{-\beta \varepsilon_n}) + dk\beta U.$$

Отсюда

$$\frac{dS}{dU} = k\beta, \text{ ибо в первом члене все величины постоянные.}$$

Тогда

$$k\beta = \frac{1}{T}; \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Величина kT и есть модуль распределения.

§ 72. Сумма состояний.

Подставляя значение β в формулу (1) с пред. стр. получаем:

$$S = kN \ln \sum e^{-\bar{\varepsilon}_n / kT} + \frac{U}{T},$$

и получившееся—в выражение для свободной энергии:

$$F = U - TS = U - kNT \ln \sum e^{-\bar{\varepsilon}_n / kT} - U.$$

Откуда

$$F = -kNT \ln \sum e^{-\bar{\varepsilon}_n / kT}.$$

$\sum e^{-\bar{\varepsilon}_n / kT}$ называется суммой состояний, ибо если эту сумму вычислить, то мы получим значение для свободной энергии и, следовательно, состояние данной системы будет вполне определено.

§ 73. Каноническое фазовое пространство.

Фазовое пространство, до сих пор нами рассматриваемое, имело шесть измерений x, y, z, ξ, η и ζ . Участок, выделяемый в этом пространстве, имеет объем:

$$\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta \xi \cdot \Delta \eta \cdot \Delta \zeta.$$

Так как сюда входят слагающие скоростей, изменяющихся во времени, то, очевидно, величина участка при этих координатах зависит от времени t .

Если фазовое пространство построить таким образом, что координатами будут не слагающие скоростей, а импульсы, т.е. произведения массы на слагающие скоростей

$$\psi_1 = m\xi; \psi_2 = m\eta \text{ и } \psi_3 = m\zeta,$$

то такое фазовое пространство будет обладать двумя чрезвычайно удобными свойствами:

1. Величина участков не будет зависеть от времени.
2. Величина участка не будет зависеть и от рода координат положения.

Доказательство этому можно найти в статистической механике, здесь же углубляться в это не будем.

Т. о., беря в качестве координат импульсы и обобщенные координаты положения, мы будем получать участки, величина которых не будет зависеть от времени и которые, следовательно, будут весьма удобны для сравнения. Фазовое пространство с такими координатами наз. каноническим фазовым пространством.

Обозначая координаты положения через

$$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots \dots \dots$$

и импульсы через

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots \dots \dots$$

в самом общем случае получим величину участка

$$H = \int \int \int \int \dots d\varphi_1. d\varphi_2. d\varphi_3 \dots d\psi_1. d\psi_2. d\psi_3 \dots$$

Основной принцип теории квант заключается в том, что эти участки не могут быть бесконечно малыми, а имеют конечную вполне определенную величину.

§ 74. Вывод $k = \frac{R}{N}$.

Чтобы определить теперь вполне состояние данной системы, вычислим сумму состояний как функцию v и T и подставим ее значение в выражение свободной энергии.

Выберем участки все же столь малые, чтобы можно было пользоваться интегральным исчислением. Последнее без особых погрешностей может быть применено, если участок просто весьма мал сравнительно со всем фазовым пространством. Тогда $\bar{\varepsilon}_n$ очевидно совпадает с любым ε для любой молекулы данного участка и вместо знака Σ у суммы состояний мы получим многократный интеграл, ибо суммировать надо по многомерному пространству. Так как у нас три координаты положения и три импульса, то H предыдущего параграфа превратится в

$$d\varphi_1. d\varphi_2. d\varphi_3. d\psi_1. d\psi_2. d\psi_3.$$

Если взять $e^{-\varepsilon/kT}$, умножить на это произведение и проинтегрировать, то, конечно, получим Σ , умноженную на H . Так что

$$\Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT} = \frac{1}{H} \int \int \int \int \int \int d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3 e^{-\varepsilon/kT}.$$

Но интеграл

$$\int \int \int d\varphi_1. d\varphi_2. d\varphi_3 = v$$

и так как величины скоростей могут меняться от 0 до ∞ в ту или другую сторону, т.-е. от $-\infty$ до $+\infty$, то:

$$\Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT} = \frac{v}{H} \int \int \int d\psi_1. d\psi_2. d\psi_3 e^{-\varepsilon/kT}.$$

Энергия $\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \varepsilon_0$, где ε_0 — энергия молекулы

при абсолютном нуле. И так как $\psi_1 = m\xi$, и $d\psi = m d\xi$, то

$$d\psi_1. d\psi_2. d\psi_3 = m^3. d\xi. d\eta. d\zeta.$$

Тогда

$$\Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT} = \frac{v}{H} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m/2kT (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \varepsilon_0/kT} m^3 d\xi d\eta d\zeta.$$

Выносим постоянные величины из-под знака интеграла

$$\Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT} = \frac{v}{H} e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot m^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m/2kT (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta.$$

Известно, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT} &= \frac{v}{H} e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot m^3 \left[\sqrt{\frac{\pi \cdot 2kT}{m}} \right]^3 = \frac{v}{H} e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot m^3 \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{m^{3/2}} = \\ &= \frac{v}{H} e^{-\varepsilon_0/kT} (2\pi m kT)^{3/2}. \end{aligned}$$

Подставляя теперь полученное выражение в

$$F = -kNT \ln \Sigma e^{-\bar{\varepsilon}_n/kT},$$

и развертывая \ln , получаем окончательное выражение для свободной энергии

$$F = -kNT \ln \left[\frac{v}{H} (2\pi m kT)^{3/2} \right] - kNT \ln e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

Последний член преобразовывается так:

$$-kNT \ln e^{-\varepsilon_0/kT} = -kNT \left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \ln e \right) = +N\varepsilon_0.$$

Тогда

$$F = -kNT \ln \left[\frac{v}{H} (2\pi m kT)^{3/2} \right] + N\varepsilon_0. \quad \dots \quad (1)$$

Выше (стр. 99) мы имели

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -p.$$

Возьмем эту частную производную от выведенного соотношения и приравняем — р.

Развернем логарифм первого члена:

$$F = -kNT \ln v + kNT \ln H - kNT \ln (2\pi mkT)^{3/2} + N\varepsilon_0.$$

Так как переменная только v , то три последних члена исчезнут и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -kNT \frac{\partial \ln v}{\partial v} = -\frac{kNT}{v},$$

и тогда

$$-\frac{kNT}{v} = -p;$$

Откуда

$$pv = kNT; \quad k = \frac{R}{N}.$$

§ 75. Вычисление теплостоемкостей.

Так как свободная энергия определенным образом связана со всей энергией системы, то из полученных формул мы можем данную энергию вычислить:

$$F = U - TS; \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v; \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v.$$

Из формулы (1) стр. 108 легко получается

$$F = -kNT \ln \frac{v}{H} (2\pi mk)^{3/2} - kNT \ln T^{3/2} + N\varepsilon_0.$$

Тогда частная производная

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -kN \ln \frac{v}{H} (2\pi mk)^{3/2} - \frac{3}{2}kN - \frac{3}{2}kN \ln T.$$

Подставляя оба выражения в формулу Хельмгольца, получим

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -kNT \ln \frac{v}{H} (2\pi mk)^{3/2} - kNT \ln T^{3/2} + \\ + N\varepsilon_0 + kNT \ln \frac{v}{H} (2\pi mk)^{3/2} + \frac{3}{2}kNT - \frac{3}{2}kNT \ln T.$$

Первый и четвертый члены правой части сокращаются. Коэффициент шестого члена переносится в показатель логарифма, и тогда этот член сокращается со вторым.

Остается

$$U = \frac{3}{2}kNT + N\varepsilon_0.$$

Энергия одной молекулы:

$$u_0 = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT + \bar{\varepsilon}_0,$$

т.е. она пропорциональна температуре.

Теплоемкость

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}kN = \frac{3}{2}R.$$

И так как $R = 1,986$ кал., то

$$\underline{C_v = 2,98.}$$

Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными табл. 1 стр. 3.

Т. о. связь энтропии с вероятностью позволяет нам теоретически вычислить теплоемкость для простейшего случая идеального одноатомного газа.

Правило фаз.

§ 76. Основная терминология.

Правило фаз установлено В. Гиббсом (1875) и стало известным после перевода работ Гиббса В. Оствальдом (1893). Оно определяет основные условия устойчивого равновесия системы, состоящей из многих составных частей. Открытие (Фан дер Ваальсом и Роозебоомом) работ Гиббса может считаться началом математической эры в химии, ибо до этого математический анализ в химии применялся лишь в некоторых областях, да и то скорее случайно.

Выясним понятия фазы, компонента и степени свободы.

1. Фаза.

Фазой наз. такая однородная часть системы, которая может быть удалена из системы чисто механическим путем. Это—однородные части системы, отделенные друг от друга поверхностями.

Так, система (лед + вода) имеет две фазы, система (раствор + пар) имеет две фазы, (соль + насыщ. раствор + пар)—три фазы и т. д. Очевидно газообразная фаза в системе может быть лишь одна, жидких может быть несколько (две—три) и твердых—сколько угодно.

2. Компонент. Понятие компонента в большинстве случаев совпадает с тем, что называется „химической составной частью системы“. Однако, так как мы собираемся, пользуясь этими понятиями, определять условия равновесия системы, нам необходимо выбирать этих понятий возможно наименьшее количество, ибо в противном случае выработанные условия будут неопределенными.

Компонентами наз. такие химически разнородные составные части системы, минимум которых дает возможность выразить состав каждой фазы в форме химического уравнения.

а) Число компонентов совпадает с числом химически разнородных составных частей.

С и с т е м ы	Фазы	Компоненты
Лед + вода	2	H_2O
Вода + пар	2	H_2O
Раствор + пар	2	$NaCl, H_2O$
Соль + раствор	2	$NaCl, H_2O$
Соль + лед + раствор + пар . . .	4	$NaCl, H_2O$
$NaCl + KCl + \text{лед} + \text{раствор} + \text{пар}$	5	$NaCl, KCl, H_2O$

б) Число компонентов не совпадает с числом химически-разнородных составных частей.

Системы	Фазы	Компоненты
$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl} \dots\dots\dots$	2	NH_4Cl
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 \dots\dots\dots$	3	$\text{CaCO}_3, \text{CaO}$
$2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}; \text{H}_2\text{O}$	6	$\text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{KCl}, \text{H}_2\text{O}.$

Система с NH_4Cl имеет только один компонент NH_4Cl , ибо состав каждой фазы может быть выражен через NH_4Cl : твердая фаза имеет состав NH_4Cl , газообразная также NH_4Cl , ибо NH_3 и HCl находятся там в эквимолекулярных количествах. Если в газообразной фазе будет избыток HCl или NH_3 , то тогда система будет содержать два компонента.

Система CaCO_3 содержит два компонента, при чем в качестве последних можно выбрать любую пару веществ. Выберем CaCO_3 и CaO .

Твердая фаза $\text{CaCO}_3 = \text{CaCO}_3 + 0\text{CaO}$

Твердая фаза $\text{CaO} = 0\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$.

Газообразная фаза $\text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 - \text{CaO}$.

Система из двух разноионных солей и воды имеет четыре компонента—любые три соли и воду, ибо из этих солей в результате обменного разложения получаются две новых соли. Однако, нет нужды обе новых соли брать в качестве компонентов, ибо количествами трех солей вполне определяется количество четвертой. Здесь могут быть шесть фаз—три твердых соли, лед, раствор и пар.

Выберем компонентами $\text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{KCl}$ и H_2O .

Фаза $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 - 2\text{KCl} + 0\text{H}_2\text{O}$.

Фаза $\text{NaCl} = \text{NaCl} + 0\text{K}_2\text{SO}_4 + 0\text{KCl} + 0\text{H}_2\text{O}$.

Фаза раствора $= \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Вообще же число компонентов у систем (соли + вода) может быть легко определено по следующему мнемоническому правилу: число компонентов здесь равняется числу различных солевых ионов. Напр., система $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ имеет три иона: K^+ , Na^+ и Cl^- ; значит она трехкомпонентная; система $\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$, имеет четыре иона Na^+ , Cl^- , OH^- и Br^- , т.е. она четырехкомпонентна и т. д. Однако здесь имеется лишь простое совпадение, и отнюдь не следует считать компонентами самые ионы—в число компонентов, конечно, непременно входит вода и соли.

Чтобы не путать компоненты вообще с составными частями системы, последние иногда называют композантами.

3. Степень свободы.

Степенью свободы наз. число параметров системы, могущих быть в некоторых пределах произвольно меняемыми так, чтобы как число, так и природа фаз в системе оставались прежними.

У системы, состоящей лишь из газа, можно менять два параметра, ибо по этим двум третий определяется из уравнения состояния;

иными словами, мы можем назначить два параметра, и тогда система „сама“ устанавливает третий.

Число степеней свободы у сложных систем и определяется правилом фаз.

§ 77. Вспомогательная теорема.

Если две фазы системы, состоящей из одного компонента, находятся в равновесии, то их термодинамические потенциалы равны.

Пусть обе фазы (скажем, пар + вода) находятся при одинаковых T и p .

Пусть объем, энтропия, энергия единицы массы и термодинамический потенциал первой фазы будут:

$$v_1; S_1; U_1; \Psi_1.$$

У второй фазы соответственно:

$$v_2; S_2; U_2; \Psi_2.$$

Придадим системе некоторое количество тепла dQ так, чтобы часть вещества dm перешла из одной фазы в другую. Тогда общее изменение энтропии будет $dmS_2 - dmS_1$, если S_2 и S_1 суть энтропии единицы массы.

По второму закону получим:

$$dQ = Tdm(S_2 - S_1).$$

Аналогично, изменение энергии

$$dU = dm(U_2 - U_1),$$

и совершенная изобарная работа

$$dA = pdm(v_2 - v_1).$$

Согласно первому закону

$$dQ = dU + dA.$$

Подставляя их значения, получим:

$$Tdm(S_2 - S_1) = dm(U_2 - U_1) + dmp(v_2 - v_1).$$

Сокращая на dm и раскрывая скобки, имеем:

$$TS_2 - TS_1 = U_2 - U_1 + pv_2 - pv_1.$$

Переносим члены с „прим“ влево и вторые вправо, получим:

$$U_1 - TS_1 + pv_1 = U_2 - TS_2 + pv_2,$$

и так как

$$\Psi = U - TS + pv, \text{ то } \underline{\Psi_1 = \Psi_2}.$$

§ 78. Формула Гиббса.

Число степеней свободы определяется числом параметров системы, могущих быть произвольно меняемыми в известных пределах. Все параметры системы связаны между собой, с одной стороны—уравнениями состояния для каждой фазы, с другой—уравнениями равенств потен-

циалов, ибо последние суть функции этих параметров. Очевидно, если мы подсчитаем для самого общего случая число параметров и число связывающих их уравнений, то, вычитая второе из первого, мы получим число параметров, остающихся при данных условиях неопределенными. Это и будут степени свободы, ибо раз они неопределены, то, следовательно, мы можем их задавать произвольно.

Пусть система состоит из P фаз и содержит n компонентов. Для упрощения рассуждения будем считать, что каждый компонент в том или ином количестве непременно находится в каждой фазе.

1. Подсчет параметров.

Вся система находится при одинаковой температуре T и при одинаковом давлении p — это даст 2 параметра для всех фаз.

Вместо об'ёмов будем считать более наглядные концентрации $C = 1/v$.

Если каждый компонент находится в каждой фазе, то для одного компонента имеем P концентраций, ибо в системе P фаз, и для n компонентов nP концентраций.

Итого параметров $2 + nP$.

2. Подсчет уравнений.

а) Уравнения состояния. Для каждой фазы

$$f(p, T, C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) = 0.$$

Всего P уравнений.

б) Уравнения равенств потенциалов.

Для каждого компонента будем иметь $P - 1$ уравнений вида $\Psi_1 = \Psi_2$, т.е. на единицу меньше числа фаз, ибо эти уравнения будем считать по поверхностям раздела.

Т. о. напр. четыре с фазы будут иметь три уравнения:

$$\Psi_1 = \Psi_2; \Psi_2 = \Psi_3; \Psi_3 = \Psi_4.$$

Конечно фаза 1 может соприкасаться и с фазой 3, но от этого мы не получим нового уравнения, ибо $\Psi_1 = \Psi_3$ следует из первых двух.

Если компонентов n , то всего получим $(P - 1)n$ уравнений.

Итого уравнений $P + (P - 1)n$.

Число степеней свободы f равно разности числа параметров и числа уравнений.

$$f = 2 + nP - P - (P - 1)n.$$

Откуда

$$f = 2 - P + n.$$

Это и есть правило фаз В. Гиббса. Если компонент не находится в какой-либо фазе (напр. соль в парообразной фазе), то параметров будет меньше, ибо не будет концентрации соли в парообразной фазе. Но на столько же уменьшится и количество уравнений вида $\Psi_1 = \Psi_2$ и следовательно f — их разность — будем таким же.

Пусть имеется система вода + соль, состоящая из четырех фаз: соли, льда, насыщ. раствора и пара. Тогда параметров будет:

T, p для всех фаз,

концентраций: 1. для соли: две — в твердой фазе и в растворе;

2. для воды: три — в твердой фазе (лед), в растворе и в парообразной фазе.

Итого $2 + 2 + 3 = 7$.

Уравнений будет: 1. вида $f(T, p, C) = 0$ — четыре, ибо четыре фазы

2. вида: $\Psi_1 = \Psi_2$ — три: два для воды

пар \leftrightarrow раствор; раствор \leftrightarrow лед,

и одно для соли: соль \leftrightarrow раствор.

Итого $4 + 3 = 7$ уравнений.

Число степеней свободы $7 - 7 = 0$.

Иными словами, состояние системы вполне фиксировано, каждый параметр уже имеет определенное значение и ничего менять нельзя, ибо иначе равновесие нарушится, и число фаз изменится.

Системы, не обладающие степенями свободы, наз. инвариантными.

Сообразно этому моно-, ди-, тривариантными будут системы с одной, двумя, тремя и т. д. степенями свободы.

Системы из одного компонента.

§ 79. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (1834).

Простейшая многофазная система будет состоять из одного компонента и двух фаз. Согласно правилу фаз:

$$f = 2 - P + n = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т.-е. система моновариантна. Если выберем в качестве произвольного параметра T , то, задавая T , будем получать определенное p . Откладывая T на одной из координат, получим на T, p -графике некоторую кривую. Каждая точка этой кривой даст определенные T и p , при которых обе фазы находятся в равновесии. Посему эта кривая называется кривой равновесия. Уравнением данной кривой является зависимость Клаузиуса-Клапейрона.

Возьмем систему, состоящую из двух фаз, находящихся в равновесии, и совершим с ней цикл Карно. Для этого придадим системе некоторое количество тепла L при постоянной температуре так, чтобы моль вещества превратился в другое агрегатное состояние и, следовательно, перешел в другую фазу. Пусть это будет испарение, в силу чего объем данного моля увеличится от v_1 до v_2 . Если давление будет постоянно, то мы совершим при этом работу

$$A = p(v_2 - v_1).$$

Второй адиабатический процесс проведем так, чтобы температура понизилась на dT , т.-е. стала бы $T - dT$. Тогда объем изменится на dv и давление на dp . Очевидно, этот процесс будет бесконечно-малым.

Третьим изотермическим и четвертым бесконечно малым адиабатическим процессом приведем систему к первоначальному состоянию.

Для цикла Карно имеем:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Так как совершили цикл между температурами T и $T - dT$, то следовательно полученная работа равна dA

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}.$$

Но приданное тепло Q есть ни что иное, как скрытая теплота фазового превращения L .

Тогда

$$\frac{dA}{L} = \frac{dT}{T}.$$

Дифференцируя формулу изобарного процесса (стр. 43) получим

$$dA = dp (v_2 - v_1),$$

ибо интересуемся работой между объемами одного и того же количества вещества, т.-е. $dv_2 = dv_1$.

Тогда

$$\frac{dp (v_2 - v_1)}{L} = \frac{dT}{T}.$$

Или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T (v_2 - v_1)}.$$

Выведенное соотношение имеет весьма широкое значение, ибо оно справедливо для любой пары фаз, при чем L может быть теплотой кипения, плавления, возгонки, полиморфного превращения, растворения и т. д. Соответственно этому конечно будут меняться и значения объемов, при чем v_2 будет всегда объем той фазы, масса которой увеличивается.

Коэффициент $\frac{dp}{dT}$ и определяет нам ход кривой равновесия каждой пары фаз.

Для целей вычисления различных величин, входящих в уравнение Клаузиуса-Клапейрона, оно используется трояким способом.

1. Вместо бесконечно малых dp и dT просто подставляют некоторые конечные изменения этих величин.

2. В случае сильного изменения объема при фазовом превращении пренебрегают меньшим объемом v_1 и, считая парообразную фазу подчиняющейся законам идеальных газов, заменяют v_2 на $\frac{RT}{p}$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T (v_2 - v_1)} = \frac{L}{T v_2} = \frac{L p}{RT^2}.$$

Откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}.$$

3. Или, наконец, интегрируют последнее уравнение между близкими пределами, считая в таком случае L независимой от температуры и, следовательно, постоянной.

$$d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT; \quad \int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{RT^2} dT.$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2};$$

и так как $\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$, то

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right); \text{ или } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Сопоставление экспериментальных данных и вычисления по первому методу дает следующие результаты:

Таблица 10.

Зависимость температуры фазового превращения от давления.

$dp = 100$ атм.

	Т	L на грамм	$v_2 - v_1$	ΔT	
				вычисл.	найд.
Sn	504	14,25	0,003894	0,334	0,328
Cd	593	13,70	0,005640	0,591	0,626
Pb	600	5,37	0,003076	0,832	0,803
C_6H_6	278,4	30,6	0,013010	2,860	2,90
Bi	544	12,6	-0,003420	-0,357	-0,356
H_2O	273,2	79,67	-0,009100	-0,755	-0,76

Здесь L взято в калориях на грамм, соответственно чему $v_2 - v_1$ взято в см. ³ также на грамм. У двух последних веществ $v_2 < v_1$ и по-сему ΔT отрицательно.

Таблица 11.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для бензола.

$L = 7250$.

dT	dp мм.	$\frac{dp}{dT}$	L выч.
0,970	22,10	22,78	7350
1,050	23,90	22,76	7350
1,280	29,05	22,76	7350

Таблица 12.

Интегрированное уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

T_2	p_2 найд.	p_2 выч.	разница %
-------	-------------	------------	--------------

Вода. $L = 9650$ кал.

323	92 мм.	101	9,8
333	148,8	159	6,6
343	233,1	243	4,3
353	354,6	363	2,7
373	760	—	—

Эфир. $L = 6660$.

263	114,7	116	1,1
273	184,4	186	0,9
283	286,8	288	0,4
293	432,8	433	—
308	760	—	—

Задачи:

1. Найти теплоту испарения льда при 0°C в калориях на грамм если объем 1 гр. водяного пара при 0° равен 204680 см^3 , объем льда $1,09 \text{ см}^3$ и изменение упругости пара льда на $3,5^\circ$ равно $1,3482 \text{ мм}$.?

$$\text{Реш.: } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}.$$

Здесь L и v даны на 1 моль, а в задаче на 1 грамм. Однако переводить их не нужно, ибо они делятся друг на друга.

Так как слева p есть миллиметры Hg, а справа L — калории, то необходимо давление перевести в дины и калории в эрги.

$$\frac{1.382.13.6.981}{3.5.10} = \frac{L.4.18.10^7}{273(204680 - 1.09)}.$$

$$\text{Откуда } L = 685.8 \text{ кал.}$$

2. Каково будет изменение температуры замерзания воды при увеличении давления от 1 до 5 атмосфер, если объем 1 гр. льда $= 1,09 \text{ см}^3$ и скрытая теплота плавления 80 кал. на грамм ?

$$\text{Реш.: } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}.$$

$$\frac{(5-1).76.13.6.981}{dT} = \frac{80.4.18.10^7}{373(1 - 1.09)}.$$

$$\text{Откуда } dT = -0.02977^\circ \text{C}.$$

3. Упругость паров воды при $99^\circ,5 = 746,5 \text{ мм.}$ и при $100^\circ,5$ равна $773,7 \text{ мм}$. Объем 1 гр. насыщенного водяного пара при 100° равен $1,658 \text{ литров}$. Какова скрытая теплота парообразования на грамм?

$$\text{Реш.: } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}.$$

$$\frac{(773.7 - 746.5).13.6.981}{(100.5 - 99.5).10} = \frac{L.4.18.10^7}{373(1658 - 1)}$$

$$L = 534.82 \text{ кал.}$$

4. Найти скрытую теплоту парообразования воды в калориях на грамм для 284°абс. , если при 0°C упругость пара $= 4.54 \text{ мм.}$ и при 11.5° она равна 10.02 мм. ?

$$\text{Реш.: } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$2.3 \lg \frac{10.02}{4.54} = \frac{L}{1.986} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{284.5} \right); L = 10557 \text{ кал.}$$

$$\text{На грамм } L = \frac{10557}{18} = 586.6 \text{ кал.}$$

5. При -2°C упр. водяного пара равна 3,95 мм. Скрытая теплота испарения 586,5 на грамм. Какова упругость пара при $+5^{\circ}$?

$$\text{Реш: } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$2.3 \lg \frac{p_2}{3.95} = \frac{586.5.18}{1.986} \left(\frac{1}{271} - \frac{1}{278} \right); \quad p_2 = \underline{6.476 \text{ мм.}}$$

6. Скрытая теплота плавления парафина при 52°C и 1 атм. равна 35,35 кал. на грамм и увеличение объема при плавлении $0,125 \text{ см}^3$ на грамм. При какой температуре будет плавиться парафин при давлении в 10 атм.?

$$\text{Реш: } \frac{(10-1).76.13.6.981}{dT} = \frac{35.35.4.18.10^7}{(52.7 + 273).0,125}.$$

Откуда $dT = 0,27^{\circ}$ и температура плавления $\underline{= 52.97^{\circ}}$.

7. Через эфир при 30° и 740 мм. давления продувается 3 литра воздуха. Каков объем получающейся смеси и сколько там граммов эфира, если температура кипения эфира при 760 мм. будет 35° и его скрытая теплота парообразования равна 6640 кал. на моль?

Реш: Определяем упругость пара эфира при 30° .

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad 2.3 \lg \frac{p_2}{760} = \frac{6640}{1.986} \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{303} \right). \quad p_2 = 635 \text{ мм.}$$

Упругость воздуха в смеси будет $740 - 635 = 105 \text{ мм}$. Объем смеси определится из соотношения

$$\frac{v}{3} = \frac{740}{105}; \quad v = \underline{21.14 \text{ л.}}$$

$$pv = RTn; \quad \frac{635}{760}.21.14 = 0.082.303n; \quad n = 0.7.$$

$$\text{Число граммов} = 0.7.74 = \underline{51.8 \text{ гр.}}$$

§ 80. Зависимость скрытых теплот от температуры.

Так как скрытые теплоты суть ни что иное, как тепловые эффекты фазового превращения, то они, подобно тепловым эффектам обычных реакций, находятся в зависимости от температуры, при которой фазовый переход совершается. Рассуждения, совершенно аналогичные приведенным на стр. 51 при выводе уравнения Кирхгофа, приводят нас к совершенно аналогичному уравнению:

$$\frac{dL}{dT} = C_2 - C_1,$$

где C_1 теплоемкость твердой фазы и C_2 — жидкой. Так как теплоемкости жидкостей всегда больше, чем у твердых тел, то с повышением температуры L всегда увеличивается.

Задача.

1. C_v для газообразного бензола при 50° равно 0,269 на грамм, для жидкого 0,4502. Каково изменение в скрытой теплоте парообразования на градус при этой температуре?

Реш: $\frac{dL}{dT} = C_2 - C_1.$

Так как L определяется при постоянном давлении, то теплоемкость здесь — C_p .

$$C_p - C_v = R, \quad C_p = 1.986 + 0.269.78 = 22.93.$$

$$C_p = \frac{22.93}{78} = 0.294 \text{ кал. на гр.}$$

$$\frac{dL}{dT} = 0.294 - 0.4502 = \underline{\underline{-0.1562 \text{ кал. на градус.}}}$$

§ 81. Методы определения упругости пара.

Упругость пара определяется двумя методами: статическим и динамическим. В первом случае измеряют давление над жидкостью при определенной температуре, во втором — температуру ее кипения при данном давлении.

1. Статический метод.

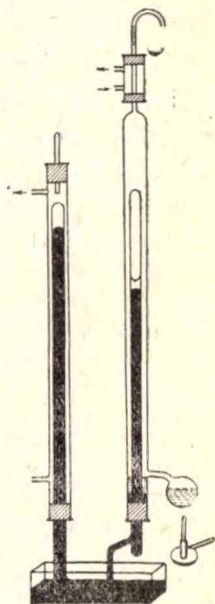
При средних температурах упругость пара может быть измерена по Ремзей и Юнгу (Ramsay и Joung. 1887).

Здесь левая барометрическая трубка окружена водяной муфтой, правая — парами жидкости, кипящей под определенным давлением и, следовательно, при определенной температуре. Постоянное давление здесь создается по вышеизложенным принципам большими баллонами с маностатом. Во второй трубке находится поверх ртути испытуемая жидкость. Разница уровней в обеих трубках с соответствующими поправками на вес самой жидкости и на разницу температур ртути дает упругость пара прямо в мм. Hg. Так как ртуть обладает собственной упругостью пара, то здесь иногда берут сплав Вуда и для высоких температур — олово в кварцевом аппарате.

Если пары жидкости действуют на Hg, то применяют дифференциальный манометр Боденштейна как нулевой инструмент (чертеж 56).

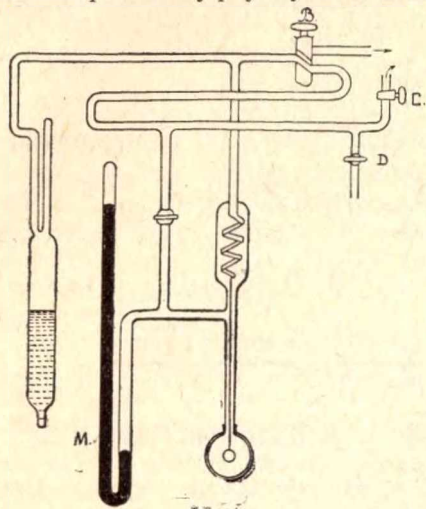
После наполнения сосуда испытуемой жидкостью он запаивается, и при закрытых кранах В и D через кран С выкачивается воздух из сосуда, спирали и манометра. Чтобы жидкость при этом не испарялась, сосуд помещают в холодильную смесь или жидкий воздух.

Теперь закрывают краны В и С и помещают сосуд в среду с нужной температурой. Тогда жид-



Чертеж 56. Прибор Ремзeya и Юнга для определения упругости пара.

кость испаряется, и зеркальце манометра начинает вращаться. Его удерживают в том же положении, впуская через кран В воздух в манометр и в муфту нулевого инструмента. По достижении равновесия делают отсчет на ртутном манометре. Это и есть упругость пара жидкости при данной температуре. Чувствительность—доли мм.



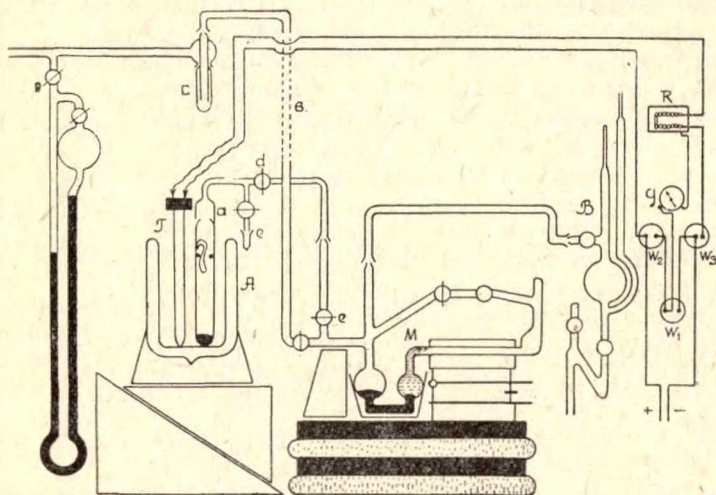
Чертеж 57. Определение упругости пара нулевым манометром Боденштейна

При точных работах давление измеряется более совершенными манометрами и температура платиновым термометром (чертеж 57). Установка Друкера (1915), изображенная весьма схематично, состоит из сосуда а, куда помещается запаянная ампулка с исследуемой жидкостью. Шлиф соединяет сосуд с трубкой с, где находится прокаленный уголь.

В установке три манометра: ртутный, масляный и Мак-Леод несколько особой конструкции. Так как в системе могут быть и не очень малые давления, то они промеряются на сравнительно широких трубках Мак-Леода (~ 10 см.³). При малых давлениях промер производится тонкими верхними капиллярами как обычно (~ 0.2 см.³). Вторым манометр М, масляный, выверяется по Мак-Леоду и служит для более быстрого определения, чем Мак-Леод. Наконец, третий слева, показывает приблизительно давление в системе.

При малых давлениях промер производится тонкими верхними капиллярами как обычно (~ 0.2 см.³). Вторым манометр М, масляный, выверяется по Мак-Леоду и служит для более быстрого определения, чем Мак-Леод. Наконец, третий слева, показывает приблизительно давление в системе.

При малых давлениях промер производится тонкими верхними капиллярами как обычно (~ 0.2 см.³). Вторым манометр М, масляный, выверяется по Мак-Леоду и служит для более быстрого определения, чем Мак-Леод. Наконец, третий слева, показывает приблизительно давление в системе.



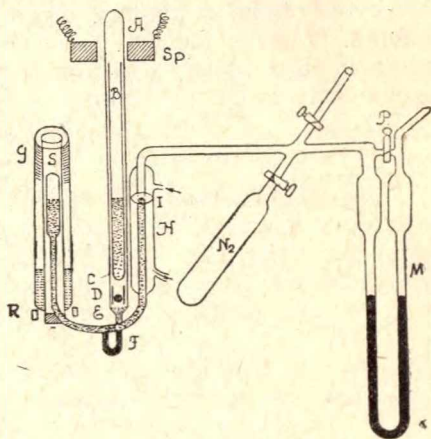
Чертеж 58. Определение упругости пара жидкостей по Друкеру.

Работа производится следующим образом. 0,5 см.³ вещества помещают в ампулку в сосуд а, закрывают кран d и эвакуируют водяным насосом через С. За сим, открывая кран d, дают высокий вакуум,

при чем трубку с погружают в жидкий воздух для удаления последних следов газа. Проверяют теперь давление Мак-Леодом, несколько раз впуская слегка воздух, чтобы знать его чувствительность. Закрывают *d* и *e*, погружают сосуд *a* в теплую воду, отчего ампулка лопается, и вещество испаряется. Помещая сосуд *a* в жидкий воздух, замораживают вещество и снова тщательно эвакуируют. Теперь сосуд *a* помещают в дьюар с желаемой температурой, осуществляемой частичным замораживанием различных органических веществ жидким воздухом, и производят отсчеты на масляном манометре. При давлениях выше 1,5 мм. берут вертикальный масляный манометр.

Установка Вартенберга (1914) дает возможность определять упругость пара при высоких температурах без доступа воздуха.

На ней промерена упругость пара металлического Na и его амальгам. Исследуемое вещество помещается в стеклянную трубку В с весьма тонким дном. На дно трубки А кладется железный шарик, и трубка сверху запаивается. Она окружена 20-ти амперным электромагнитом и соединена внизу с U-образной трубкой, в которой собственно производится исследование. Левое колено трубки помещено в баню нужной температуры (кипящая сера 444°) и правое—окружено паровой муфтой (100° С.). Сосуд N₂ содержит азот. М есть масляный манометр.



Чертеж 59. Определение упругости пара Na и его амальгам.

Предварительно тщательно эвакуируют прибор. Затем дают ток в электромагнит. Он притягивает толчком стальной шарик D и последний пробивает дно у пробирки В. Подогревают слегка до расплавления вещества, при чем последнее заполняет U-образную трубку. Опускают теперь колено F в холодную воду, при чем сплав твердеет и изолирует исследуемую систему.

Теперь нагревают оба колена до разных температур: левое до нужной температуры, правое до наинизшей, при которой плав еще жидок. Тогда в левом колене жидкость будет стоять ниже, чем в правом, в силу упругости пара плава. Дают теперь азот из сосуда N₂ до тех пор, покада уровни жидкостей не сравняются. Тогда над ними равные давления. Последнее отсчитывают на манометре.

2. Динамический метод.

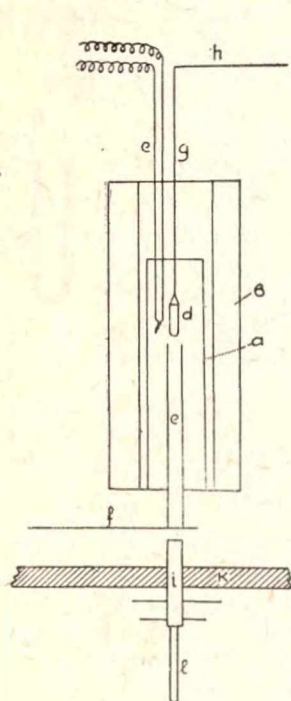
Если через жидкость пропускать воздух, то последний будет насыщаться ее парами. Зная объем пропущенного воздуха, состав выходящей смеси, давление и температуру, можем вычислить упругость пара при данной температуре (см. задачу 7 стр. 120). Для контроля определяют также убыль в весе испытуемой жидкости. Объем пропущенного воздуха измеряется калиброванным газометром или же вместо воздуха пропускают гремучий газ, выделяемый электролизом, и по количеству электрической энергии судят о количестве пропущен-

ного газа. Насыщение производят или в либиховских калиаппаратах, или же в сосудах аналогичной конструкции. Состав выходящей смеси определяют поглощением испарившейся части и анализом полученного раствора. Последний часто исследуют на электропроводность и отсюда вычисляют состав (Gahl. 1900).

Метод Галя дает возможность измерить весьма малые упругости паров (до 0.035 мм. Hg).

§ 82. Определение скрытых теплот.

1. Плавления. Скрытые теплоты плавления определяются обычной калориметрической операцией. Вещество или помещается в калориметр в стеклянном сосуде и ему током придают определенное количество тепла, плавящее его и нагревающее выше температуры плавления. Или же плавят его вне калориметра, нагревают несколько выше и вбрасывают в калориметр. По последнему методу Плато (1906) определял скрытые теплоты плавления у солей.



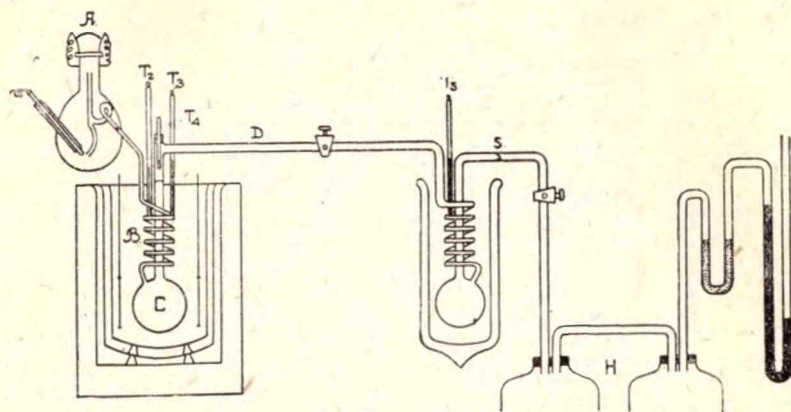
Чертеж 60. Прибор Плато для определения теплоты плавления.

Здесь калориметр находится ниже асбестового экрана К, прибор для нагревания—выше. Вещество помещается в платиновый сосудик d, висящий на проволоке g. Его окружают две фарфоровых трубки a и c. Печь в дает нужное тепло, температура измеряется термпарой e. Открывают заслонку f и сбрасывают вещество, которое через трубку i падает в платиновую пробирку l и вместе с последней в калориметр, наполненный нитробензолом. Пробирка l служит для некоторого охлаждения сосуда d во избежание вскипания нитробензола и потери тепла. На этой же установке определялись и теплоемкости жидких и твердых солей, необходимые для вычисления скрытых теплот.

2. Испарения. Теплоты испарения определяют тремя методами: определением тепла в калориметрах при конденсации паров или при испарении жидкости и определением количества жидкости, испарившейся при пропускании тока. По первому методу работает установка Фогеля (1910) (черт. 60.)

Исследуемая жидкость кипит на водяной бане в сосуде А, при чем пары конденсируются в спирали В и стекают в колбу С. Постоянное давление поддерживается маностатом через сосуды Н (~120 л.). Второй конденсационный сосуд стоит в дьюаре с холодильной смесью из толуола и твердой CO_2 и улавливает последние остатки пара. U-образная трубка защищает манометр от возможно едких паров. Сосуд С находится в обыкновенном калориметре. Тепло, выделяемое

в калориметре, складывается из скрытой теплоты испарения и тепла, отдаваемого жидкостью при ее охлаждении до температуры калориметра. Т. о. для вычисления L необходимо знать теплоемкость жидкости.



Чертеж 61. Прибор Фогеля для определения скрытых теплот испарения.

Второй метод несколько проще, однако он приложим лишь для летучих жидкостей. Через определенную навеску жидкости в простеньком стеклянном приборе пропускают воздух, при чем жидкость испаряется, и пары проходят через медную спиральную трубку, где и отдают тепло калориметру.

Новейшие установки учитывают количество приданной электроэнергии на ряду с количеством испарившейся жидкости. Последняя определяется по объему или же по весу.

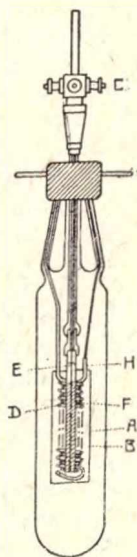
По объему измеряет Ф. Кийес (F. Keyes. 1924).

Калориметр состоит из серебряного цилиндра А, помещенного в стеклянную муфту, в которую может быть дан вакуум. Жидкость помещается в калориметр через спиральную серебряную трубку, один конец которой выходит из калориметра слева, другой оканчивается у Е. В трубке В находится платиновый термометр с клеммами С. Нагреватель состоит из нихромовой проволоки, покрытой асбестом и помещенной в другую серебряную трубку, также обвитую вокруг В и припаянную к А. Один провод его выходит справа из калориметра, другим же служит приводящая трубка.

На установке (чертеж 62) Н—есть мостик для термометра, С—впускной кран, Е батарея из трех параллельно соединенных аккумуляторов для подачи электроэнергии, В и F—сопротивления, G—переключатель и I—потенциометр. Д—включает ток в нагреватель. Здесь учитывается сопротивление и вольтаж.

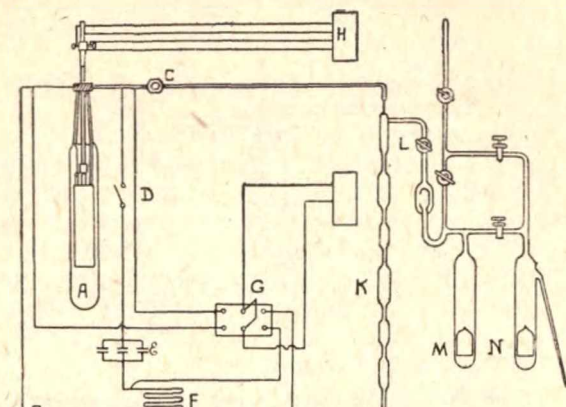
KLMN—прибор для введения жидкости в калориметр. К—прибор для измерения объемов, состоящий из точно калиброванной трубки с шариками, разделенными капиллярами.

Для пуска калориметра в ход, через открытую трубку с двумя кранами выкачивают из всей системы



Чертеж 62. Калориметр Кийеса.

и из калориметра воздух до 0.0001 мм. Погружают оттянутый капилляр сосуда N в исследуемую жидкость (напр. эфир) и его отламывают. Когда эфир наполнит N, капилляр запаивают. Теперь сосуд M погружают в жидкий аммиак, открывают соединяющий кран и перегоняют эфир из N в M.



Чертеж 63. Определение теплот испарения по Кийесу.

После перегонки снова выкачивают выделившийся газ. Перегонку делают много раз из N в M и обратно, всякий раз с замораживанием и откачкой.

Теперь погружают в жидкий аммиак волюменометр K и перегоняют сюда эфир, после чего в L запаивают.

Охлаждая калориметр в холодильной смеси, перегоняют туда эфир из волюменометра. Калориметр помещается в термостат и после того, как температура сравняется, в муфту калориметра дают вакуум и помещают волюменометр в холодильную смесь. Теперь замыкают нагревающий ток, учитывают время, вольтаж и сопротивление. Время отмечают всякий раз, когда в волюменометре конденсирующийся эфир проходит через метки. Каждую минуту отмечают температуру и регулируют ток так, чтобы она оставалась постоянной. Малый шарик объеммера наполняется в полчаса.

Здесь же могут быть промерены и теплоемкости жидкостей.

По весу испарившейся жидкости скрытые теплоты измеряет Мэтьюз (I. N. Mathews. 1926) (чертеж 63).

Жидкость испаряется из сосуда B за счет электроэнергии, подаваемой через наполненные ртутью трубки I I на спираль L.

Стеклянный посеребренный снаружи сосуд B имеет сверху малое отверстие и вблизи его два крючка, за которые он латунной проволокой подвешивается к чашке точных весов, находящихся сверху установки и не показанных на чертеже. Спираль L состоит из тонкой платиновой проволоки, намотанной на слюдяную рамку. Провода от нее погружаются в чашечки с ртутью, при чем для лучшего соприкосновения последней с платиной к ней припаяны амальгамированные медные проволоки.

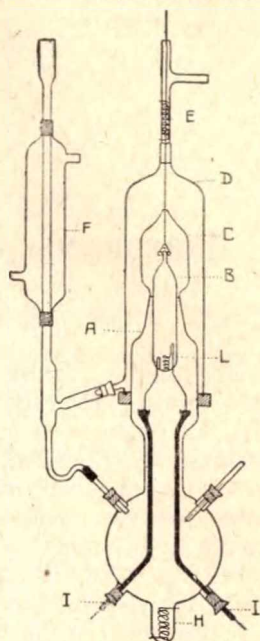
Сосуд B окружен парами той же жидкости, кипящей от тока 6—8 ампер на спирали H. Колпачек C имеет сверху отверстие, через которое идет латунная проволока подвеса. Внешний сосуд D имеет

внизу тубус, ведущий в холодильник F, и погружается в ртуть канала пробки К. Шейка трубки около E обмотана манганиновой проволокой, через которую идет ток 1—2 ампера, в силу чего пар не конденсируется на латунной проволоке. По трубке справа поступает медленный ток сухого воздуха во избежание потери пара и опять-таки конденсации его на проволоке.

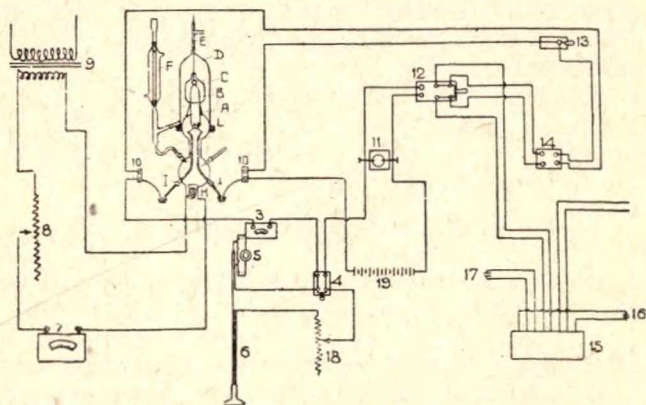
Электрическая установка (чертеж 64) состоит из трех частей: ток к L, Н и E. Ток для L дает батарея из пяти аккумуляторов (19). Реостатом (18) он приводится приблизительно к 1 амперу и потом реостатом (5, 6) точно к 1 амперу.

Реостат (5,6) состоит из манганиновой проволоки, погружаемой в колонку (6) с ртутью. Микрометрический винт (5) дает возможность точной установки. Кроме того, сила тока проверяется потенциометром (15) через сопротивление (11) (точно в 1 ом) так, чтобы, потенциометр давал напряжение в 1 вольт. Переключатель (12) соединяет потенциометр с сопротивлением в 1-ом (11) или с нагревателем L. Батарея из нормальных элементов (14) служит для компенсации в потенциометре. На этой же установке определяется сопротивление нагревателя L, измеряя силу тока с ним и без него, при соединении чашек толстой медной проволокой.

Перед операцией аппарат сушится пропусканьем сухого воздуха в течение суток, после чего наполняют сосуд В и шар под ним испытуемой жидкостью и, пропуская ток, доводят их до кипения. Тщательно устанавливают силу тока в 1 ампер, уравнивают весы и пускают



Чертеж 64. Определение теплот испарения по Мэтьюзу.



Чертеж 65. Электрическая установка метода Мэтьюза.

хронометр. Снимают с весов 10 гр. и останавливают хронометр, когда весы придут в равновесие.

Диаграммы систем из одного компонента.

§ 83. Кривые равновесия.

Состояние всякой однофазной системы вполне определяется значением любых двух ее параметров, ибо третий мы всегда можем получить из уравнения состояния. Если мы возьмем график из двух координат и будем на одной оси откладывать один параметр и на другой второй, то любая точка такого графика будет характеризовать то или иное состояние системы. Если мы будем изменять параметры, то точка будет описывать некоторую кривую, изображающую процесс, который протекает в системе. В системах, состоящих из одного только компонента, возможны две категории процессов:

1. Изменение физического состояния данной фазы, т.е. изменение объема, давления и температуры.

2. Превращение одной фазы в другую, т.е. переход из жидкого состояния в твердое или обратно, одной полиморфной модификации в другую и т. д.

Т. о. на диаграммах возможны два типа кривых: характеризующие первую категорию процессов будут гомогенные кривые, и вторую—гетерогенные кривые или кривые равновесия.

С гомогенными кривыми мы и имели до сих пор дело, когда рассматривали процессы, происходящие в идеальных газах. Это адиабаты, изотермы, изохоры и т. д.

Кривые равновесия представляют из себя геометрическое место фигуративных точек системы, состоящей из двух фаз, находящихся в равновесии.

§ 84. p, T -Диаграмма.

Возьмем систему, состоящую из водяного пара, находящегося при некоторой высокой температуре и атмосферном давлении (чертеж 65.)

Пусть фигуративная точка системы на p, T -диаграмме будет A_1 . Начнем теперь охлаждать пар при постоянном давлении. Температура будет понижаться, и происходящий процесс изобразится прямой линией, параллельной оси T . Когда температура упадет до 100°C , то дальнейшее охлаждение уже не будет понижать температуру, ибо начнется образование воды, и будет выделяться скрытая теплота конденсации. Таким образом, здесь кривая падения температуры даст некоторую „остановку“, которую и отметим на диаграмме крестиком.

Фигуративная точка диаграммы, отмеченная крестиком, соответствует такому состоянию системы, в котором в последней одновременно присутствуют две фазы, находящиеся в равновесии. В данном случае это будет пар и вода.

Когда весь пар сконденсируется, то дальнейшее охлаждение будет снова вызывать понижение температуры, и фигуративная точка движется влево. Однако, теперь у нас система имеет уже совершенно иное строение и иные свойства и, следовательно, характер движения точки будет совершенно иной, хотя бы в силу того, что жидкость обладает иной, чем газ, теплоемкостью.

Пусть процесс закончится в точке B_1 , и таким образом весь ход его изобразится линией A_1B_1 .

Возьмем теперь снова то же количество водяного пара при той же высокой температуре, но при ином давлении, скажем в 3 атмосферы. Пусть фигуративная точка будет A_2 . Если теперь начать охлаждать пар, то, так же как и прежде, температура пара будет падать вплоть до наступления момента конденсации, где снова будет остановка, которую опять отметим крестиком. Однако теперь эта остановка произойдет при более высокой температуре, ибо с повышением давления конденсация пара совершается легче.

Производя аналогичные процессы от точек A_3 , A_4 и т. д. при все более и более высоких давлениях, мы получим целую серию крестиков, соединение которых и даст нам кривую равновесия MN . Это кривая паробразования.

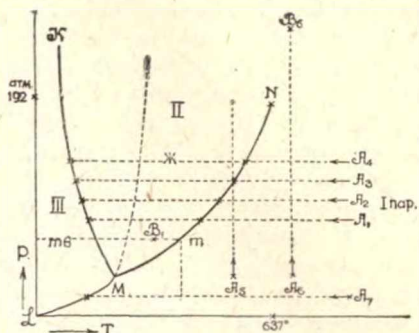
Все точки данной кривой будут изображать состояния системы, при которых она состоит из двух фаз—жидкой и газообразной—находящихся в равновесии. Точка, стоящая левее кривой MN , будет характеризовать систему, состоящую только из одной жидкой фазы, стоящая правее MN —состоящую только из одной газообразной.

Ход кривой MN , или, вернее, ее наклон, всецело определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)},$$

ибо коэффициент $\frac{dp}{dT}$ и есть изменение давления с температурой T , которая представляет из себя как раз температуру равновесия двух фаз.

Кривая равновесия (жидкость—пар) существенно отличается от других кривых равновесия тем, что она весьма резко обрывается в некоторой точке N . Пусть система состоит из одного лишь пара и имеет фигуративную точку A_5 . Будем теперь повышать давление, оставляя температуру постоянной—тогда фигуративная точка движется вверх перпендикулярно к оси T . Когда она дойдет до кривой MN , то здесь в системе начнется сгущение пара в жидкость, и давление, несмотря на уменьшение объема, будет оставаться постоянным, пока весь пар не превратится в жидкость. Покуда фигуративная точка



Чертеж 66. p,T-Диаграмма для воды.

находится на кривой MN, система состоит из двух фаз, как только пар исчезнет, она двинется дальше вверх, ибо давление снова начнет повышаться.

Если мы в данном процессе за начальную температуру возьмем температуру выше критической, то из самого определения критической температуры следует, что никаким повышением давления нам не удастся получить из пара жидкости. Следовательно, изотерма A_6B_6 не пересечет кривую MN, которая, видимо, имеет свой конец как раз при критической температуре.

Мы знаем из опыта, что при критической температуре скрытая теплота парообразования равна нулю, ибо достаточно ничтожного количества тепла, чтобы всю жидкость здесь превратить в пар, и знаем, что разница объемов жидкого и парообразного состояния здесь также ничтожна, ибо объем, занимаемый жидкостью, здесь весьма близок к объему пара. Но если в уравнении Клаузиуса-Клапейрона $L = 0$ и $v_2 - v_1 = 0$, то $\frac{dp}{dT} = \frac{0}{0}$ т.-е. неопределенности.

Иными словами, направление касательной к кривой MN в точке N становится неопределенным, а это значит, что кривая резко обрывается.

Поместим снова систему в положение A_2 и начнем ее охлаждать. Когда дойдем до кривой MN, то у нас появится вода, в которую при дальнейшем охлаждении превратится весь пар. Продолжая теперь охлаждать воду мы, очевидно, при том же давлении достигнем такого состояния, когда вода начнет превращаться в лед. Аналогично предыдущему здесь будет температурная остановка в силу выделения теплоты кристаллизации и, следовательно, здесь будут одновременно две фазы, находящиеся в равновесии. Если проведем несколько процессов, отметим все точки равновесия твердой и жидкой фазы и соединим их линией, то получим новую кривую равновесия МК—кривую плавления. Любая точка этой кривой будет соответствовать одновременному существованию в системе двух фаз—твердой и жидкой. Точки правее KM будут соответствовать только жидкой фазе, левее KM—только твердой.

Кривая KM идет значительно круче MN, ибо разница объемов $v_2 - v_1$ здесь очень мала сравнительно с таковою же у (пар + жидкость), и поэтому $\frac{dp}{dT}$ здесь велико, т.-е. при незначительном изменении температуры давление меняется весьма сильно.

Кривая KM изображена на чертеже имеющей наклон к оси p, но она может быть наклонной и к оси T так, как изображено пунктиром. Ее наклон зависит от знака у разности $v_2 - v_1$. Если $v_2 > v_1$, т.-е. $v_2 - v_1$ положительно и, следовательно, при плавлении происходит увеличение объема, то, согласно уравнению, и $\frac{dp}{dT}$ положительно. Тогда с повышением температуры увеличивается и давление, и наклон будет к оси T. Если же $v_2 < v_1$, т.-е. $v_2 - v_1$ отрицательно и, следовательно, при плавлении происходит уменьшение объема, то $\frac{dp}{dT}$ будет отрицательно, и тогда с повышением температуры давление будет резко падать—кривая будет иметь наклон к оси p.

К числу веществ первой категории, т.е. плавящихся с увеличением объема, относятся почти все известные вещества. Вторая категория является собственно исключением и сюда входят лишь немногие представители. К числу их относятся вода и висмут (см. стр. 118, табл. 10).

Кривая КМ может быть продолжена вверх повидимому практически бесконечно. Хотя некоторые крупные авторитеты это и оспаривают, полагая, что она при некоторых очень высоких давлениях загибается к оси p и дает максимум. Этот максимум был обнаружен лишь однажды у Na_2SO_4 (Тамман).

Если мы продолжим кривую КМ вниз, то она пересечет кривую MN в некоторой точке М. Так как каждая точка кривой MN имеет две фазы—жидкую и газообразную—и каждая точка кривой КМ также имеет две фазы—твердую и жидкую, то очевидно точка М, принадлежащая обеим кривым, будет характеризовать систему, состоящую одновременно из трех фаз—твердой, жидкой и газообразной, находящихся в равновесии.

Возьмем теперь систему, состоящую из одной парообразной фазы с фигуративной точкой A_7 , т.е. при некотором давлении меньшем, чем точка М, и начнем ее охлаждать. Тогда фигуративная точка двинется влево. Однако, при достаточно низкой температуре, нам не удастся получить жидкость, ибо пар сразу, в силу очень малого давления, будет превращаться в лед. Это произойдет при температурах несколько низших, чем у точки М. Ряд процессов даст нам ряд температурных остановок вследствие выделения скрытой теплоты конденсации, которые объединятся в кривую LM—кривую возгонки.

Она круче, чем MN, но отложе чем КМ, так что ее продолжение вверх пошло бы между КМ и MN. Это объясняется теми же соотношениями между v_2-v_1 с одной стороны и L с другой.

Разница объемов здесь собственно больше, чем в обоих предыдущих случаях, но зато здесь и самое большое L , ибо оно является суммой скрытой теплоты плавления и скрытой теплоты парообразования. v_2-v_1 здесь мало отличается от системы (жидкость-пар), но L здесь значительно превышает скрытую теплоту парообразования. Посему $\frac{dp}{dT}$ — больше, чем у системы (жидкость + пар), и кривая LM круче,

чем MN. Однако она отложе, чем КМ, ибо там очень мало v_2-v_1 .

Если продолжить кривую LM вверх, то она, как геометрическое место точек систем из двух фаз—твердой и газообразной, естественно, попадет в точку М, в которой обе эти фазы существуют совместно с жидкой.

Таким образом вся p, T -диаграмма будет разделена тремя кривыми равновесия на три поля, при чем эти кривые сойдутся в одной точке. Поле I будет характеризовать только газообразную фазу, поле II—только жидкую и III—только твердую. Точки, лежащие на кривых MN, КМ, и LM будут характеризовать системы, состоящие одновременно из двух фаз, находящихся в равновесии, и точка М систему, состоящую одновременно из трех фаз, находящихся в равновесии. Точка М посему называется тройным пунктом.

Если система состоит из одного компонента и одной фазы, то согласно правилу фаз она имеет

$$f = 2 - P + n = 2 - 1 + 1 = 2$$

две степени свободы, т.е. она дивариантна. Это значит, что мы можем менять произвольно два параметра системы, при чем до известного предела, определяемого диаграммой, у нас будет оставаться по прежнему только одна фаза. Если мы возьмем какую-либо точку, скажем, в поле KMN, то до известного предела мы можем менять как p , так и T , при чем будем оставаться все время в поле жидкости.

Система из одного компонента и двух фаз имеет уже

$$f = 2 - 2 + 1 = 1$$

одну степень свободы—система моновариантная. Это значит, что мы можем менять только один параметр, если хотим, чтобы система оставалась состоящей из тех же фаз. И действительно, если мы зададим какую-либо температуру для системы (жидкость + пар), то фигуративная точка попадет на кривую MN, ибо только на ней и будут системы из двух данных фаз. Но раз мы будем находиться на вполне определенной точке кривой MN, то мы будем иметь и вполне определенное давление. Так, для температуры t фигуративная точка двух фаз кривой MN будет m , а для точки m мы имеем вполне определенное давление p .

Один компонент и три фазы дадут

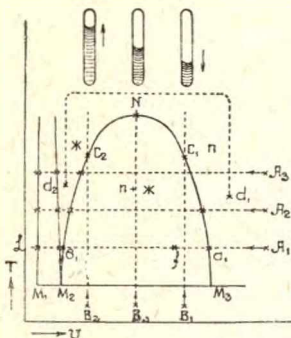
$$f = 2 - 3 + 1 = 0$$

нуль степеней свободы—система инвариантна, и посему нельзя изменять ни одного параметра. Это значит, что система, состоящая из одного компонента и трех фаз, находящихся в равновесии, имеет совершенно определенные значения всех трех параметров, при чем ни один из них не может быть изменен, ибо тогда сейчас же равновесие нарушится, и в системе останется одна или две фазы.

p, T -Диаграмма для воды имеет точку N при 637° абс. и 194 атмосфер. Точку M—при $+0,0075^\circ$ C и 4,6 мм. давления.

§ 85. T, v -Диаграмма.

Кривые равновесия будут выглядеть совершенно иначе, если мы будем изображать состояние системы на T, v -диаграмме.



Чертеж 67. T, v -Диаграмма для одного компонента.

а) Изотермические процессы. Пусть состояние системы характеризуется фигуративной точкой A_1 , т.е. система занимает большой объем при невысокой температуре и состоит только из пара (напр. бензольного). Сохраняя теперь температуру постоянной, будем уменьшать объем системы, надавливая, скажем, на поршень цилиндра. Тогда объем начнет уменьшаться, и точка A_1 двинется влево. Через некоторое время пар будет сжат до состояния насыщения, и дальнейшее уменьшение объема вызовет появление новой фазы—пар начнет сгущаться в жидкость. Момент появления первых капель жидкости отметим по-прежнему крестиком. По мере продвижения поршня объем будет уменьшаться, при чем количество пара будет также уменьшаться, а количество жидкости увеличиваться. Наконец весь пар исчезнет, и поршень ляжет на поверхность жидкости. Этот момент снова

отметим крестиком. Дальнейшее продвижение поршня будет связано с большими затруднениями, ибо придется применять высокие давления. Однако, в силу некоторой сжимаемости жидкостей, оно все же возможно—объем удастся еще несколько уменьшить, а за сим жидкость начнет затвердевать. Этот момент снова отмечаем крестиком. Заметим, что такая операция возможна у всех жидкостей, кроме воды и висмута. При весьма высоких давлениях нам удастся наконец всю систему превратить в твердое состояние, и дальнейшее изменение объема будет возможно лишь в весьма незначительной степени. Мы получили здесь т. о. четыре метки:

1. Момент появления жидкой фазы.
2. Момент исчезновения газообразной фазы.
3. Момент появления твердой фазы.
4. Момент исчезновения жидкой фазы.

Проведем теперь снова такой же процесс, но при более высокой температуре, напр. из точки A_2 . Так как у нас здесь более высокая температура, чем в первом процессе, то для того, чтобы получить первые капли жидкости, надо будет сжать систему до меньшего чем прежде объема. В силу этого первый крестик будет несколько левее, чем в первом случае.

С другой стороны, момент исчезновения парообразной фазы здесь наступит раньше, чем прежде, ибо при более высокой температуре одно и то же количество жидкости занимает больший объем. Т. о. второй крестик будет правее, чем такой же у процесса A_1 .

Совершенно так же при дальнейшем сжатии первые кристаллы твердой фазы появятся позднее, и вся система в твердом состоянии займет несколько больший объем, чем у процесса 1. Очевидно, чем при более высокой температуре мы будем работать, тем ближе будут отстоять друг от друга моменты появления новых фаз и моменты исчезновения первичных фаз.

Если соединить теперь пункты $a_1, a_2, a_3...$ и т. д. и пункты $b_1, b_2, ...$ и т. д., то получатся две кривых, которые при продолжении пересекутся в точке N . Эта точка будет соответствовать критической температуре и критическому объему и по сему наз. критической точкой.

Все точки диаграммы, лежащие на плоскости, ограниченной кривой a_1Nb_1 , будут соответствовать системам, состоящим одновременно из двух фаз—парообразной и жидкой, находящихся в равновесии. Если фигуративная точка будет ближе к a_1 , чем к b_1 , то в системе будет больше пара и меньше жидкости, если же она расположится ближе к b_1 , то отношения будут обратными. Так, в точке f система будет иметь много пара и мало жидкости.

Возьмем теперь систему, состоящую из одного моля вещества и определим относительные количества жидкости и пара в точке f . Если массы жидкости и пара будут m_1 и m_2 , то

$$m_1 + m_2 = 1.$$

Если v_1 —объем моля жидкости и v_2 —моля пара, то объем системы

$$V = m_1 v_1 + m_2 v_2.$$

Определим теперь m_1 и m_2 из этих двух уравнений.

$$m_1 = 1 - m_2; V = (1 - m_2)v_1 + m_2v_2; V = v_1 - m_2v_1 + m_2v_2.$$

$$m_2v_2 - m_2v_1 = V - v_1; m_2 = \frac{V - v_1}{v_2 - v_1}.$$

Тогда

$$m_1 = 1 - \frac{V - v_1}{v_2 - v_1} = \frac{v_2 - V}{v_2 - v_1}.$$

Деля их друг на друга, получим

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2 - V}{V - v_1}.$$

Подставим теперь значения об'емов из чертежа.

Об'ем пара $v_2 = La_1$; об'ем V есть об'ем рассматриваемой системы, т-е. Lf и об'ем жидкого моля $v_1 = Lb_1$.

Тогда

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{La_1 - Lf}{Lf - Lb_1}.$$

Из чертежа видно, что $La_1 - Lf = fa_1$, и $Lf - Lb_1 = b_1f$.

Тогда

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{fa_1}{b_1f},$$

т-е. количества пара и жидкости в системе относятся как отрезки изотермической хорды.

б) изохорные процессы.

Поместим теперь систему в запаянную трубку и будем повышать температуру при постоянном об'еме. Пусть в системе будет много пара и мало жидкости при низкой температуре. Фигуративная точка такой системы будет B_1 . Если мы начнем повышать температуру, то количество пара будет увеличиваться, а жидкости уменьшаться—точка B_1 двинется вверх параллельно оси ординат. Изотермические хорды, пересекающие процесс, по мере повышения температуры, будут иметь все меньшие и меньшие отрезки, характеризующие количества жидкости, пока наконец в точке C_1 вся жидкость не исчезнет, и система будет состоять из одного лишь пара. Т. о. при нагревании трубки мы будем наблюдать движение жидкого мениска вниз.

Если взять систему, состоящую из большого количества жидкости и малого количества пара, т-е. с фигуративной точкой B_2 , то здесь при нагревании количество жидкости будет увеличиваться, а пара уменьшаться, и процесс изобразится изохорой B_2C_2 . Объясняется это тем, что жидкость, расширяясь, при нагревании создает высокое давление, под влиянием которого пар конденсируется в жидкость. Так как жидкости сравнительно много, то процесс расширения идет скорее, чем испарение жидкости, почему об'ем пара все время уменьшается, а не увеличивается. В точке C_2 вся трубка будет заполнена жидкостью. Т. о. мениск здесь движется вверх.

Если мы возьмем такое количество вещества, что объем системы (пар + жидкость) будет равен критическому объему, т.е. система будет иметь фигуративную точку B_3 , то здесь при нагревании относительные количества объемов не будут изменяться, ибо соотношение отрезков изотермической хорды будет оставаться постоянным. Мениск здесь будет оставаться неподвижным вплоть до критической точки N , где он сразу исчезнет, и вся трубка будет наполнена сначала туманом, а за сим паром. Это явление тумана в критической точке наз. критической опалесценцией.

§ 86. Непрерывность жидкого и газообразного состояния.

Фигуративные точки, находящиеся на плоскости M_2NM_3 , характеризуют системы, состоящие из двух фаз, находящихся в равновесии. Точки правее кривой M_3N —только для газообразных, левее M_2N —только для жидких систем. Если переходить от газообразного состояния в жидкое или обратно через площадь M_2NM_3 , то на любой точке кривой NM_3 мы сейчас же получим первые капли жидкой фазы, и обратно—на кривой NM_2 —первые пузырьки пара.

Однако, согласно диаграмме, мы можем перейти от газа к жидкости, минуя площадь M_2NM_3 . Пусть фигуративная точка системы будет d_1 . Нагреем газ при постоянном объеме выше критической температуры, потом сожмем при постоянной температуре и, наконец, охладим снова при постоянном объеме. Вся операция изобразится тогда пунктирной кривой d_1d_2 .

Так как системы, состоящие из двух фаз, все помещаются в пределах площади M_2NM_3 , то очевидно в данном случае система все время будет состоять лишь из одной фазы, и мы не в состоянии будем уловить момент перехода газа в жидкость, ибо таковой не существует.

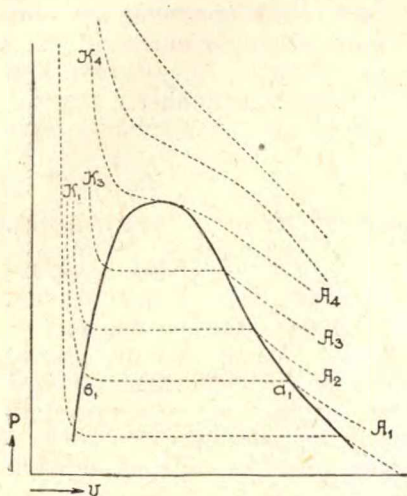
Т.о. переход системы из газообразного состояния в жидкое или обратно может быть совершен непрерывно, если мы будем осуществлять процессы вне площади равновесия двух фаз. Находясь вблизи точки N и выше ее, мы ни в какой момент не можем сказать—пар перед нами или же жидкость. Это дает нам возможность говорить об отсутствии принципиального различия между жидким и газообразным состоянием. Вместе с тем мы получаем право применять формулы, справедливые для реальных, находящихся под большим давлением газов, к жидкому состоянию. На первом плане здесь стоит формула Фан-дер-Ваальса, о приложении которой к жидкому состоянию мы будем говорить в главе о жидкостях.

§ 87. p, v -Диаграмма.

Если за оси координат выбрать давление и объем, то получится диаграмма, аналогичная T, v -диаграмме (чертеж 68).

Пусть система состоит из одного лишь пара с фигуративной точкой A_1 . Произведем изотермический процесс, увеличивая давление и т.о. уменьшая объем. Для этого заключим систему в цилиндр, снабженный поршнем, на который и будем производить давление. При повышении давления объем сначала будет уменьшаться, и процесс изобразится кривой A_1a_1 . В точке a_1 пар сделается насыщенным и при дальнейшем повышении давления часть его сконденсируется в

жидкость, что весьма резко уменьшит объем системы, оставив в то же время давление прежним.



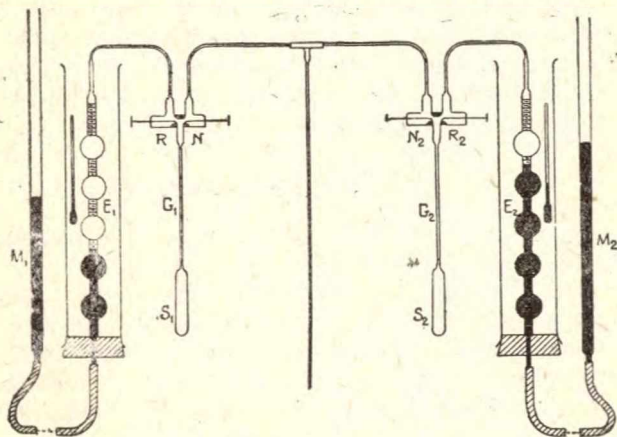
Чертеж 68. P, v-Диаграмма для CO_2 .

Соединяя точки a_1, a_2, \dots и b_1, b_2, \dots , мы получим площадь, каждая точка которой, аналогично T, v-диаграмме, представляет из себя систему, состоящую из пара и жидкости, находящихся в равновесии.

§ 88. Методы определения критических величин.

При проработке p, v-диаграммы исследуемое вещество помещают в толстостенную трубку, окруженную средой с постоянной температурой. Пар в трубке изолируется какой-либо жидкостью, б. ч. ртутью, и на последнюю дают из насоса давление. Отмечают давление по манометру в момент появления первых капель жидкости в трубке, и объем системы.

Более точно работает установка Витковского (1905).



Чертеж 69. Аппарат Витковского.

Аппарат состоит из двух одинаковых частей, одна из которых служит, собственно, манометром. S_1 —толстостенный стеклянный сосуд (2 см.³), соединенный капилляром G_1 через краны R_1 и N_1 с измерительной бюреткой и с компрессором. Сосуд S_1 находится постоянно при 0° , а S_2 —при исследуемой температуре.

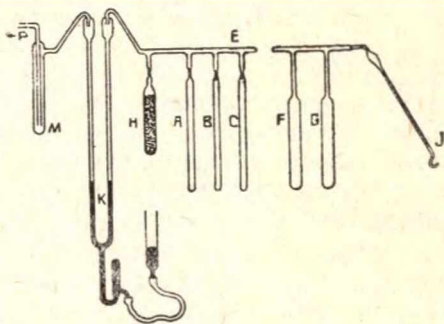
Оба сосуда одновременно через N_1 и N_2 наполняются сухим газом под некоторым давлением. По установлении равновесия N_1 и N_2 закрывают и, открывая R_1 и R_2 , дают газ в бюретки и измеряют его объемы. Из объема в E_1 можно вычислить давление, которое было в системе.

При данном давлении и температуре своей ванны газ правого сосуда имеет объем, отсчитываемый на бюретке E_2 . Т. о. получаем все три параметра— T , p и v .

Критические величины получают интерполированием из экспериментов вблизи критической точки.

При наблюдении критической температуры непосредственно по исчезновению мениска, толстостенные трубки должны быть наполнены абсолютно чистым веществом что делается следующим образом.

Весь прибор спаян из стекла и перед экспериментом тщательно очищается и сушится. Капиллярная трубка j оттягивается в волосок и запаивается, после чего прибор эвакуируется и нагревается в вакууме для удаления адсорбированных газов. Особенно сильно нагревают сосуд H с углем, после чего закрывают ртутный кран K , и погружением сосуда H в жидкий воздух адсорбируют последние следы газов.



Чертеж 70. Прибор для наполнения трубок чистыми жидкостями.

Через некоторое время отпаивают сосуд H , нагревают прибор выше температуры кипения испытуемой жидкости, и, погрузив капилляр в возможно чистую жидкость, отламывают кончик. Жидкость входит в систему, испаряется и конденсируется в сосуде G , помещаемом в холодильную смесь.

По наполнении G , запаивают J и многократно перегоняют жидкость между F и G , удаляя выделяющиеся газы эвакуированием. Наконец перегоняют жидкость в трубки A , B , C , в различных количествах для исследования и отпаивают их.

Выбирают для исследования такую трубку, мениск у которой не передвигается при нагревании, и определяют критическую температуру как нагреванием, так и охлаждением.

§ 89. Полиморфизм.

Как газообразное, так и жидкое состояние вещества характеризуется определенной степенью независимости молекул, располагающихся внутри данной фазы почти всегда совершенно беспорядочно. Так как обычные параметры p , v и T суть некоторые средние, статистические, суммарные эффекты отдельных влияний каждой моле-

кулы, то, учитывая состояние данной системы по этим параметрам, мы всегда будем получать непрерывные переходы как внутри этих фаз, так и при переходе их друг в друга выше критического состояния.

Совершенно иные отношения получаются для твердого состояния. Здесь частицы располагаются в определенном закономерном порядке, ибо происходит в большинстве случаев кристаллизация, т.-е. „прикрепление“ молекул друг к другу определенными пунктами. Так как в молекулах мы имеем весьма сложные образования, то этих пунктов может быть несколько в различных местах молекулы, и посему они могут „прикрепляться“ друг к другу различным образом, давая т. о. различные пространственные решетки.

Тот или иной способ прикрепления, т.-е. та или иная кристаллографическая система твердого состояния будет всецело определяться условиями, при которых совершается кристаллизация, т.-е. теми же p, v и T . Вероятно все твердые вещества могут быть получены в нескольких таких модификациях, которые и называются полиморфными. Если веществом является какой-либо элемент, то его модификации наз. аллотропическими.

Т. о. каждое вещество имеет одну газообразную фазу, одну жидкую фазу и несколько твердых фаз. Твердые фазы конечно могут превращаться друг в друга и, следовательно, могут находиться при определенных условиях в равновесии. Параметры, соответствующие этим условиям равновесия, называются точками перехода. Геометрические места этих точек будут попрежнему кривыми равновесия, которыми площадь твердых фаз в диаграммах разделится на несколько участков.

В связи с этим появляются на диаграммах новые тройные пункты, где система может состоять одновременно из трех фаз, две из которых или даже и все три могут быть твердыми (чертеж 71).

Таблица № 13.

Точки перехода полиморфных модификаций.

Fe	769°; 906°; 1401°
Co	985°
Ni	360°
Cu	70°
Sn	18°
KNO ₃	125°; 336°
NH ₄ NO ₃	35°; 38°; 225°; 165°
AgNO ₃	159°; 220°
Na ₂ CO ₃	45°; 450°; 853°
K ₂ CO ₃	410°; 894°
Na ₂ SO ₄	32°; 235°; 857°
K ₂ SO ₄	587°; 1074°.

Классическим примером полиморфизма являются две модификации серы—ромбическая и моноклиническая.

Как видно из p, T -диаграммы, при охлаждении пара при давлениях ниже одной атмосферы (процесс A_1), мы получим кристаллы ромбической серы. При более высоких давлениях (процесс A_2), сначала получится одноклиномерная сера, которая при дальнейшем охлаждении превратится в ромбическую. Взяв несколько более высокое давление при охлаждении, получим жидкость, из которой будет кристаллизироваться одноклиномерная сера, превращающаяся потом в ромбическую. При давлениях выше 1288 атм. из жидкой серы будет кристаллизоваться прямо ромбическая модификация.

Другим примером резко выраженного полиморфизма твердых фаз является вода.

§ 90. Метастабильность.

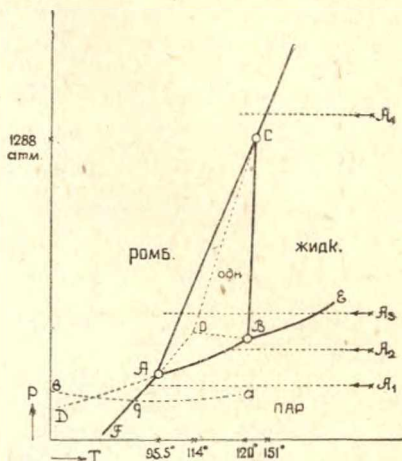
Если мы будем воспроизводить процессы $A_1, A_2, A_3...$ p, T -диаграммы для воды (черт. 66) с некоторыми вполне определенными предосторожностями, напр. при полном отсутствии посторонних твердых частиц в парах, в совершенно электро-нейтральной среде и т. д., то первый момент образования жидкости несколько запоздает сравнительно с точкой, диктуемой диаграммой: пар будет находиться при более низкой температуре, чем температура кривой равновесия и однако конденсация не начнется. Если мы в такую систему переохлажденного пара внесем несколько пылинок какого-либо вещества, или же ионизируем газ лучами радия, то сейчас же пар сконденсируется, и установится обычное равновесие.

Продолжая теперь охлаждение дальше мы можем также переохлаждать и жидкость, которая не будет кристаллизоваться при условиях кривой равновесия, и закристаллизуется лишь при внесении маленького кристаллика твердой фазы. Аналогично этому мы можем также перегреть жидкость, которая не будет кипеть при температурах выше ее температуры кипения.

Очевидно, всякая фаза способна находиться не только при условиях, диктуемых ей диаграммой, но и при несколько более широких. Такие состояния называются метастабильными.

Метастабильными наз. такие состояния, которые в некоторых узких пределах устойчивы сами по себе, но становятся неустойчивыми при соприкосновении с другой соответственной фазой.

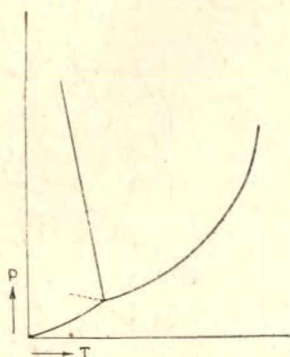
Метастабильность твердых фаз играет огромную роль у полиморфных веществ. Здесь фаза может сохранять метастабильное состояние неопределенно долгое время, ибо кроме возможного отсутствия зародыша метастабильность может поддерживаться еще и высокой вязкостью среды, препятствующей перегруппировке молекул. Так, обычное олово общепития находится собственно в метастабильном со-



Чертеж 71. Полиморфизм серы.

стоянии, ибо ниже 18° устойчивой является другая его модификация — серое олово.

Метастабильные состояния изображаются на диаграммах пунктиром.



Чертеж 72. Метастабильность у воды.

Пунктир не заходит в область жидкости, ибо до сих пор случаи перегрева твердой фазы при переходе ее как в жидкую, так и в парообразную не наблюдались.

Т. о. метастабильность может быть обусловлена двумя причинами: отсутствием зародыша и вязкостью среды.

§ 91. Энантио- и монотропия.

Если на диаграмме для серы (черт. 71) изобразить метастабильные состояния твердых фаз, то мы получим пунктирные линии, заходящие как в область моноклинической серы, так и в область ромбической. Так, напр., площадь АОС отвечает перегретой ромбической сере, площадь АОВ — переохлажденному пару, и площадь СОВ — переохлажденной жидкости. Линия АД отвечает переохлажденной одноклиномерной сере.

Т. о. если быстро нагреть ромбическую серу, то она не успеет превратиться в моноклиническую и расплавится при 114° .

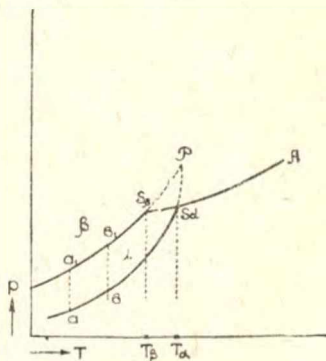
Линии FAO и DAB суть кривые равновесия (пар + твердое), первая есть кривая упругости пара ромбической серы, вторая — одноклиномерной. Как видно из диаграммы упругость пара неустойчивой при данных условиях модификации (т.-е. одноклиномерной по линии АД), всегда выше чем устойчивой (ромбической по линии AF). Точка пересечения этих кривых и есть точка перехода А.

Линия OBE пересекает здесь обе кривых равновесия АО и АВ выше точки перехода. Такой случай полиморфизма наз. энантиотропией.

Существуют вещества, проявляющие в данной области совершенно особые отношения — у них кривая OBE пересекает кривые DAB и FAO ниже точки перехода. В таком случае линии устойчивых равновесий изобразятся пунктиром ab и тройной пункт будет в точке g. Вместе с тем точка А сделается метастабильной (черт. 73).

Тогда, очевидно, устойчивой становится лишь одна форма (область α), вторая же, хотя и могущая быть полученной, будет постоянно в метастабильном состоянии. Каждая из модификаций будет иметь свою температуру плавления (T_α и T_β), при чем метастабильная будет плавиться ниже.

Упругость пара метастабильной формы всегда будет выше, чем устойчивой (a_1 и a , b_1 и b). Устойчивое равновесие между ними невозможно, посему нет и точки перехода. Такой случай полимор-



Чертеж 73.

физма называется монотропией. Он встречается весьма часто у органических веществ, напр. у бензофенона, коричных кислот и др. Из неорганических веществ монотропией обладает фосфор, имеющий две модификации—метастабильную желтую и стабильную красную.

Энантиотропными наз. модификации, могущие находиться в устойчивом равновесии и имеющие точку перехода.

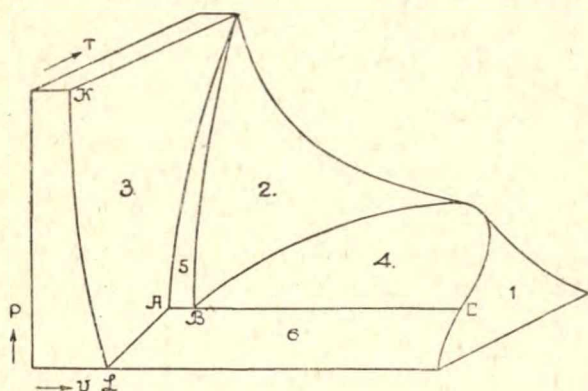
Монотропной модификацией наз. метастабильная форма, не имеющая точки перехода, обладающая самостоятельной низшей температурой плавления и высшей упругостью пара.

Она имеет стремление при любой температуре до точки ее плавления превращаться в устойчивую форму.

Пространственные диаграммы.

§ 92. Схематическая диаграмма.

Все три категории плоскостных диаграмм p, T -, T, v - и p, v - могут быть соединены в одну пространственную диаграмму, на которой одновременно будут откладываться все три параметра.



Чертеж 74. Пространственная диаграмма.

Уравнением полученной поверхности будет уравнение состояния $f(p, v, T) = 0$. Каждая точка данной поверхности будет соответствовать вполне определенному состоянию системы, характеризующему тремя координатами данной точки.

Значение площадей.

В диаграмме имеются две категории площадей—площади однофазных систем и площади систем, состоящих из двух фаз, находящихся в равновесии.

Однофазные: $\begin{cases} 1\text{—газ.} \\ 2\text{—жидкость.} \\ 3\text{—твердое.} \end{cases}$

Двухфазные: $\begin{cases} 4\text{—газ} + \text{жидкость.} \\ 5\text{—жидкость} + \text{твердое.} \\ 6\text{—газ} + \text{твердое.} \end{cases}$

Значение линий.

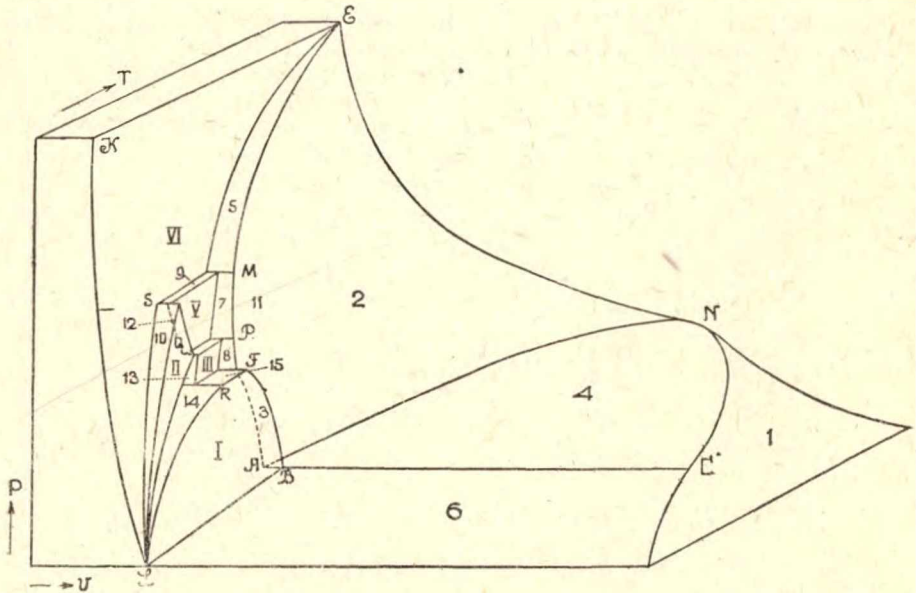
- LK —изменение объема твердой фазы при увеличении давления при абс. нуле.
 AL —моменты начала появления пара над твердой фазой при низких температурах и малых давлениях.
 AD —моменты начала появления жидкости на ряду с твердой фазой.
 BD —моменты начала появления твердой фазы на ряду с жидкостью.
 BNC —кривая, ограничивающая область равновесия двух фаз— жидкой и газообразной. На части BN—исчезает пар, на NC—исчезает жидкость.
 CE —момент начала появления твердой фазы на ряду с газом.
 ABC —тройной „пункт“, ибо любая точка этой линии соответствует системам, состоящим одновременно из трех фаз, находящихся в равновесии.

Метастабильные состояния не будут находиться на данной поверхности. Если продолжить поверхность 1 несколько выше линии NC, то это будет переохлажденный пар. Продолжение площади 2 вниз под диаграмму будет характеризовать перегретую жидкость и вверх над линией BD—переохлажденную жидкость. Продолжение площади 1 выше поверхности 6 даст переохлажденный пар при переходе его в твердое состояние.

Из диаграммы ясно, что при плавлении объем вещества увеличивается, так же как и при испарении и возгонке.

§ 93. Пространственная диаграмма для воды.

Несколько более сложной представляется диаграмма для воды, отчасти благодаря обильному полиморфизму, отчасти—аномалии при плавлении.



Чертеж 75. Пространственная диаграмма для воды.

Диаграмма сильно сокращена в высоту, ибо точка К находится практически в бесконечности. Положение других пунктов таково:

	р атм.	t°C
N	196	+ 364°
T	2120	— 22°
R	2170	— 35°
P	3530	— 17°
Q	3510	— 24°
M	6380	0°
ABC	4,6 мм.	+ 0,0075°

Значение площадей:

- I. Однофазные: 1 — пар III — лёд III.
 2 — жидкость. V — лёд V.
 I — лёд I. VI — лёд VI.

II — лёд II.

Лёд IV был получен Тамманом, но исследованиями Бриджмена не подтвержден.

- II. Двухфазные: 4 — пар + жидкость. 9 — лёд VI + лёд V.
 3 — лёд I + вода. 10 — лёд II + лёд VI.
 6 — лёд I + пар. 11 — лёд III + лёд V.
 5 — лёд VI + вода. 12 — лёд II + лёд V.
 7 — лёд V + вода. 13 — лёд II + лёд III.
 8 — лёд III + вода. 14 — лёд I + лёд II.

От точек C, F, P, M, S, Q и R идут тройные „пункты“. Точки E и L диаграммы получены экстраполяцией.

Системы из двух компонентов.

§ 94. Упругость пара и концентрация.

Обыкновенный раствор какого-либо вещества в жидком растворителе с физико-химической точки зрения представляет из себя систему, состоящую из двух фаз: жидкой и газообразной. В качестве параметров для жидкой фазы берутся температура, давление и концентрация. Правило фаз говорит, что система из двух фаз и двух компонентов обладает двумя степенями свободы, так что если произвольными параметрами выбрать T и c , то для каждой пары их будем иметь определенное p . Если же система будет находиться при постоянной температуре, то для каждой концентрации будем иметь определенную упругость пара раствора. Так что:

$$p = f(c) \text{ и } p_1 \neq p_2,$$

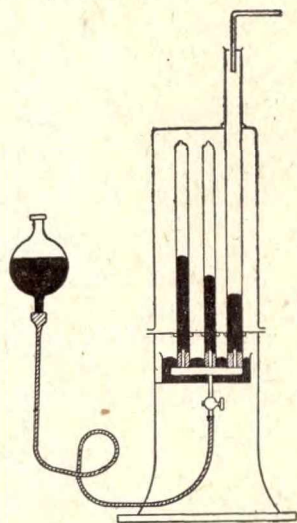
если p_1 — упругость пара растворителя и p_2 — раствора.

§ 95. Закон Рауля (Raoult. 1886).

Еще до Фарадея было известно, что упругость пара раствора меньше упругости пара растворителя. Однако, установить количественную зависимость, несмотря на многочисленные попытки, не удавалось, ибо для исследования брались электролиты, диссоциация которых затемняла закономерности. Рауль брал для своих исследований недиссоциирующие органические вещества, в силу чего он работал в наиболее простых условиях. Упругость пара измерялась им по высоте ртути в барометрической трубке, куда помещались растворы различных веществ в различных концентрациях (чертеж 76).

Отношение разницы упругостей пара растворителя и раствора к упругости пара растворителя наз. удельным понижением упругости пара. Закон Рауля гласит:

Удельное понижение упругости пара равно отношению



Чертеж 76. Прибор Рауля.

числа молей растворенного вещества к общему числу молей раствора.

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N + n},$$

где n —число молей растворенного вещества и N —число молей растворителя.

Справедливость закона подтверждается следующими данными.

Таблица 14.

Закон Рауля.

Растворы в эфире	$\frac{p_1 - p_2}{p_1}$	$\frac{n}{N + n}$
Скипидара	0,059	0,060
$C_6H_5.NO_2$	0,060	0,055
$C_6H_5.NH_2$	0,077	0,077
$C_6H_5.COOC_2H_5$.	0,096	0,091

Для различных концентраций анилина в эфире получаем:

$\frac{p_1 - p_2}{p_1}$	$\frac{n}{N + n}$
4,8	3,85
8,1	7,7
15,4	14,8
19,7	20,5
42,4	49,6
59,6	68,7

Из формулы Рауля следует:

1. Для данного раствора удельное понижение не зависит от температуры.
2. Для данного вещества удельное понижение пропорционально концентрации.
3. Удельное понижение не зависит ни от природы растворителя, ни от природы вещества.

Т. о. какую бы пару веществ мы ни взяли, если у нас отношения числа молекул будут одинаковы, то и удельные понижения будут одинаковы. Растворяя напр. один моль вещества в 100 молях растворителя, мы всегда получаем понижение

$$\frac{1}{100 + 1} = 0,0099.$$

Растворяя один моль различных веществ в 100 молях растворителя, получаем из опыта следующие средние значения для удельного понижения.

Таблица 15.

Удельное понижение упругости пара при одинаковых молярных концентрациях раствора.

Раствори- тель	$\frac{p_1 - p_2}{p_1}$
H ₂ O	0,0102
PCl ₃	0,0108
CS ₂	0,0105
CHCl ₃	0,0109
C ₆ H ₆	0,0106
(C ₂ H ₅) ₂ O . .	0,0096
(CH ₃) ₂ CO . .	0,0101
CH ₃ OH . . .	0,0103
CH ₃ J	0,0105

Если один моль вещества растворить в 100 граммах растворителя, то получим „молекулярное понижение упругости пара“. Оно очевидно будет одинаковым у различных веществ при одном и том же растворителе. Так, для эфира имеем:

Таблица 16.

Молекулярное понижение в эфире.

Вещество	Молекул. понижение
C ₆ Cl ₆	0,71
Скипидар . .	0,71
HCN	0,70
C ₆ H ₅ .COOH .	0,71
CCl ₃ .COOH .	0,71
C ₆ H ₅ .CON . .	0,72
C ₆ H ₅ .NH ₂ . .	0,71
SbCl ₃	0,67

Задачи:

1. Каково уд. понижение упругости пара при растворении 18 гр. сахара в литре воды?

Реш.: Моль сахара $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ гр.

$$\text{В } 18 \text{ гр. всего } \frac{18}{342} = 0,052 \text{ молей.}$$

$$\text{В } 1000 \text{ гр. воды } \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ молей.}$$

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N + n} = \frac{0,052}{55,5 + 0,52} = \underline{0,000936.}$$

2. Упругость пара раствора 3 гр. антрацена в 100 гр. эфира равна 485 мм. и чистого эфира 491 мм. Каков молекулярный вес антрацена?

$$\text{Реш.: } \frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{491 - 485}{491} = \frac{6}{491}.$$

В 3 гр. антрацена число молей $n = \frac{3}{m}$, где m —молекулярный вес.

$$N = \frac{100}{74} = 1,35. \quad \frac{6}{491} = \frac{3}{m(1,35 + \frac{3}{m})}.$$

Откуда

$$\underline{m = 179.}$$

3. Упругость пара амальгамы олова содержащей 1,142 гр. олова в 100 гр. ртути равна 754,1 мм. Упругость пара чистой ртути 768,8 мм. при той же температуре. Каков молекулярный вес растворенного олова, если для Hg он = 200?

$$\text{Реш.: } \frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N + n}. \quad \frac{768,8 - 754,1}{768,8} = \frac{n}{\frac{100}{200} + n}.$$

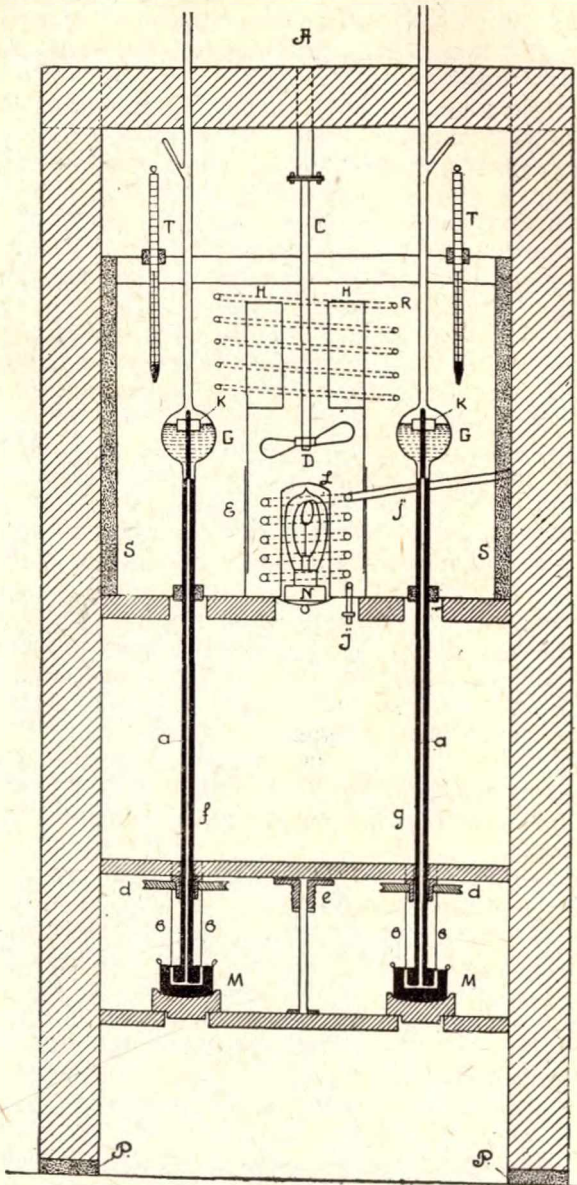
$$\text{Откуда } n = 0,0097. \quad M = \frac{1,142}{0,0097} = \underline{117.}$$

§ 96. Определение удельного понижения упругости пара.

Удельное понижение упругости пара раствора KCl промеряется дифференциальным манометром Релея (чертеж 78).

Два сосуда G с водой и раствором находятся в термостате SS. Мотор A вращает мешалку D (560 оборотов в минуту), находящуюся внутри медного цилиндра E. Под мешалкой нагревательная лампа N, окруженная медной спиралью II с циркулирующей холодной водой. Две вертикальные пластинки HH препятствуют вращению воды внутри E и т. о. способствуют перемешиванию. Вокруг E идет спираль R терморегулятора. Последний представляет из себя тонкостенную медную трубку длиной 5 м., спаянную с обычным стеклянным толстостенным

вым терморегулятором куском платиновой трубки. Температура контролируется двумя бекмановскими термометрами. Термостат держит до 0.001° .



Чертеж 77. Термостат установки Ловелеса.

Испытуемые жидкости в сосудах Г подвергаются тщательному перемешиванию для быстрого уравнивания температуры, для удаления следов растворенного воздуха и для уничтожения разницы концентрации поверхностной пленки и всей массы раствора. С этой целью сосуд соединяют снизу с трубкой более длинной, чем 76 см., по-

груженной в чашки с ртутью ММ. Если через верхние трубки дать в сосуды вакуум, то ртуть поднимается почти до шаров. Через трубки проходят стеклянные палочки, к которым вверху припаяны платиновые мешалки, а снизу—трубки в, вделанные в шкивы d. Ремни с них идут на общий шкив e, вращаемый мотором. После того как дан вакуум, сосуды G наполняются растворами, предварительно освобожденными от растворенного воздуха.

Это предварительное освобождение совершается следующим образом. Небольшой стеклянный шар имеет два капилляра, через которые он наполняется раствором, после чего нижний капилляр запаивается. Сосуд нагревается до $85-90^{\circ}$ и тогда запаивают и верхний капилляр непосредственно над поверхностью раствора и дают охладиться. Сжимающаяся жидкость создает в сосуде вакуум, при чем выделяется растворенный воздух. Тогда капилляр отламывается, и операцию повторяют снова всего пять раз.

Теперь раствор освобожден от избытка растворенного воздуха и его вводят в сосуды G без соприкосновения с воздухом. Для этого на один из капилляров надевают каучук, заполненный ртутью, и отламывают кончик. Тогда ртуть заполняет пустое пространство капилляра. Другой капилляр соединяют каучуком с трубкой, изогнутой так, чтобы подвести раствор к нижнему отверстию трубки f. Дают полный вакуум в сосуды G, и когда ртуть поднимется до шаров, вытесняют раствор из шара ртутью в трубку f. Тогда он поднимается над ртутью. Его дают до тех пор, покуда крылья мешалки не покроются на две трети.

В установке (чертеж 78) находятся три манометра: простой манометр I, манометр Мак-Леода A и дифференциальный манометр Релея E. Последний соединен с прибором изогнутыми трубками ради большей подвижности. Шар B содержит P_2O_5 , шары D и C увеличивают емкость системы и тем облегчают удаление последних следов воздуха из растворов. Цифры 2—11 обозначают ртутные краны. Они позволяют включать в сосуды дифференциального манометра различные комбинации из сосудов, стоящих в термостате, и измерять т. о. разницу в упругостях паров.

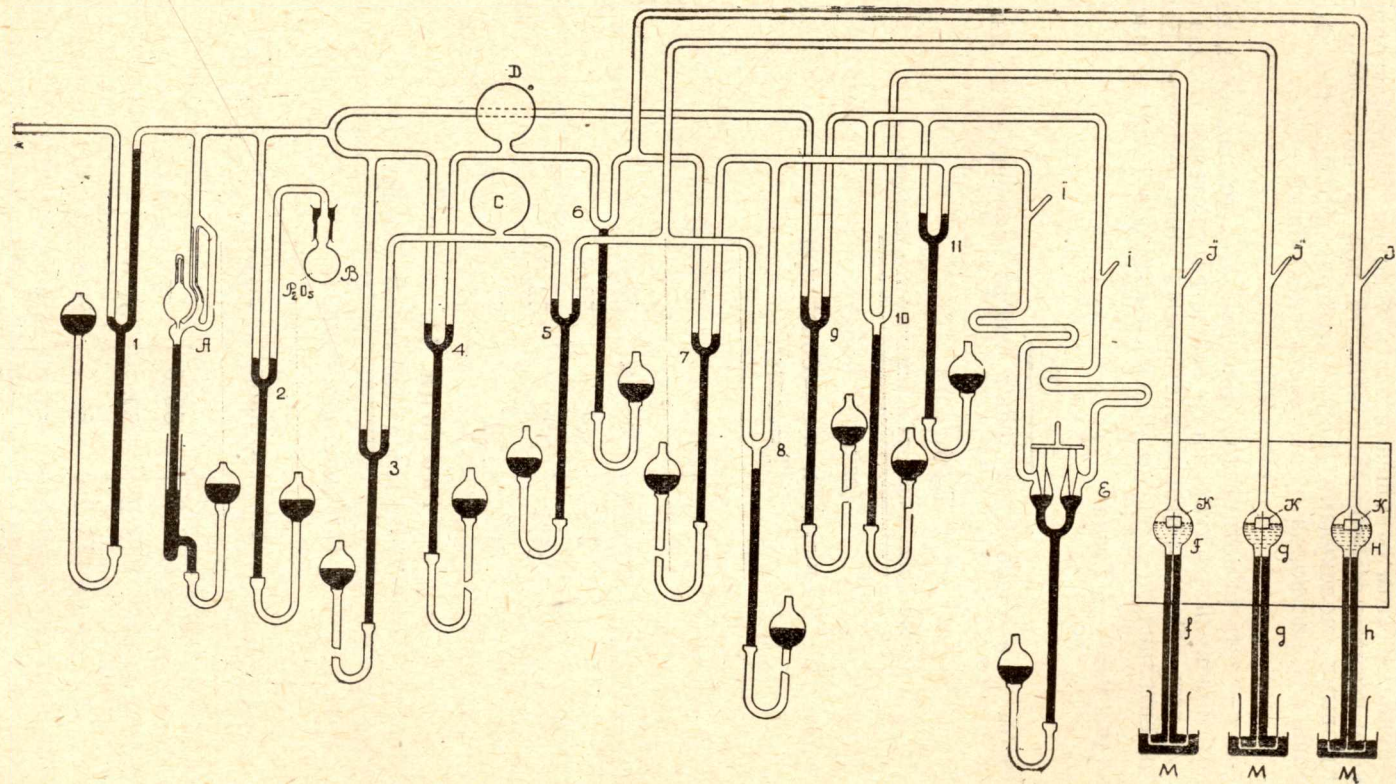
Прежде чем производить определение, удаляют последние следы воздуха, могущего быть в растворе. Для этого, после суточного стояния растворов над вакуумом, их изолируют соответствующими кранами от шаров C и D, и соединяют последние с шаром B. Тогда P_2O_5 удаляет влагу, и давление оставшегося воздуха промеряется Мак-Леодом. Затем его откачивают и всю операцию повторяют снова до тех пор, покуда Мак-Леод не покажет давление меньше 0.0001 мм. После этого соединяют Релей с растворителем и с каким-либо раствором ($0.2n$ и $2.0n$ KCl) и делают определения.

§ 97. Принцип Фан'т Хоффа.

В 1887 году Фан'т Хофф установил свой знаменитый принцип, согласно которому

растворенное вещество находится в растворе в состоянии аналогичном газовому.

Т. о. для него могут быть справедливы все предыдущие формулы, выведенные для идеальных газов. Особенно простые законности должны наблюдаться у разбавленных растворов, ибо здесь час-



Чертеж 78. Установка Ловелеса.

тицы растворенного вещества отделены друг от друга большими массами растворителя и т. о. лишены возможности оказывать друг на друга влияние. В этом отношении здесь условия более благоприятны, чем даже у истинно-газообразных веществ, ибо в последнем случае между газовыми молекулами только пустое пространство. Формула Клапейрона для растворов будет иметь следующий вид:

$$\pi v = RT.$$

Здесь π — есть осмотическое давление, т. е. то давление, которое оказывают молекулы растворенного вещества на стенки сосуда с раствором. v — есть объем, в котором растворен 1 моль вещества. Если c — будет концентрация, т. е. число молей вещества в 1 литре раствора,

то очевидно $v = \frac{1}{c}$. Тогда

$$\pi = RTc.$$

В этом виде формула Фан'т Хоффа применяется наиболее часто.

Таблица 17.

Закон Бойля-Мариотта и осмотическое давление.

(сахар и вода)
 $\pi = RTc$; $\pi/c = \text{const.}$ при
 $T = \text{const.}$

c	π	π/c
1%	53 см.	53·5
2%	101	50·8
4%	208	52·0
6%	307	51·2

Таблица 18.

Закон Гей-Люссака и осмотическое давление.

(7% раствор. сахара)

t°	π набл.	π выч.
6·8	50·5	—
13·2	52·1	51·6
14·2	53·1	51·8
22·0	54·8	53·3
36·0	56·7	55·9

Таблица 19.

Аналогия газового и осмотического давления.

t°	π сахара	p для H_2
6·8	0·664	0·665
13·7	0·691	0·681
15·5	0·684	0·686
36·0	0·746	0·735

Принцип ФантХоффа и представляет собой тот мостик, который соединяет термодинамику с химией, ибо только с этого момента химия получила возможность вычислять явления, пользуясь законами термодинамики, и стала т. о. точной наукой.

Задачи:

1. Как велико осмотическое давление 3% раствора сахара при 0°?

Реш.: $\pi = RTc$.

c —есть число молей в литре. В литре будет 30 гр. сахара. Молекул. вес сахара = 342.

Число молей = $\frac{30}{342} = 0,0877$ молей. $\pi = 0,082 \cdot 273 \cdot 0,0877 = \underline{1,963 \text{ атм.}}$

2. Осмотическое давление глюкозы при 40°С равно 950 мм. Сколько процентов глюкозы в растворе?

Реш.: $\pi = RTc$. $\frac{950}{760} = 1,25 \text{ атм.}$ $1,25 = 0,082 \cdot 313 \cdot c;$

Откуда $c = 0,0486$ молей в литре.

1 моль глюкозы = 180 гр. Всего глюкозы $180 \cdot 0,0486 = 8,748$ гр. в литре, т.-е. 0,87%.

§ 98. Определение осмотического давления.

Для определения осмотического давления испытуемая жидкость помещается в сосуд, дно или стенки которого состоят из полупроницаемой мембраны, и этот сосуд помещается в чистый растворитель. Тогда последний диффундирует сквозь мембрану и повышает давление в системе. Последнее отсчитывают на манометре.

Наиболее ответственной частью установки является полупроницаемая мембрана, которая должна быть прочной и не пропускать растворенное вещество. Она готовится большей частью из Cu_2FeS_4 посредством осаждения последней на пористом цилиндре. Из других

материалов применяют берлинскую лазурь, фосфаты кальция и железа, ферроцианид Ni, коллодий, перитонеум, каучук, желатину и др.

Классический прибор Пфедффера (1877) состоит из фарфорового необожженного цилиндра Z и манометра m. Стеклянные трубки g, v и t впаяны в цилиндр и друг с другом шедлаком. В трубку входят две каучуковых пробки с манометром и трубкой g, запаиваемой после наполнения прибора. Мембрана из Cu_2FeCy_6 откладывается на внутренних стенках последовательной обработкой CuSO_4 и K_4FeCy_6 , после чего сосуд моется, наполняется испытуемой жидкостью нацело, и трубка g запаивается. Сосуд помещается в воду с постоянной температурой. На этом приборе Пфедффер впервые промерил осмотическое давление растворов сахара.

Современные аналогичные аппараты, принципиально от описанного не отличающиеся, состоят из весьма тщательно сделанных самим экспериментатором пористых цилиндров, с особыми предосторожностями осажденных мембран и специальных манометров (Морзе 1911).

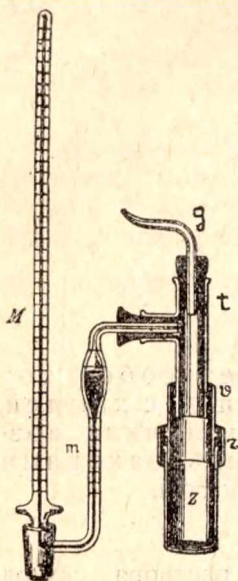
Так как успех определения всецело зависит от прочности мембраны, то, чтобы исключить часто грандиозное давление, под которым она находится, работают по дифференциальному методу:

на испытуемый раствор оказывают извне давление, необходимое для остановки диффузии, и это противодействие и измеряют (чертеж 80).

Прибор Баркли (Barkeley. 1906) состоит из фарфоровой трубки АВ, на внешней поверхности которой отложена мембрана. Трубка окружена стальными муфтами СС и ЕЕ. Прокладка DD сделана из дерматина. Раствор (~250 см.³) накачивается через трубку Т, помещается между фарфоровой трубкой и СС, и может быть вылит через S. Трубка СС закрыта каучуковыми пробками NN, через которые проходят тонкие латунные трубки LL, окруженные широкими трубками vv. Тонкие трубки соединены справа с воронкой и слева с калиброванным стеклянным капилляром.

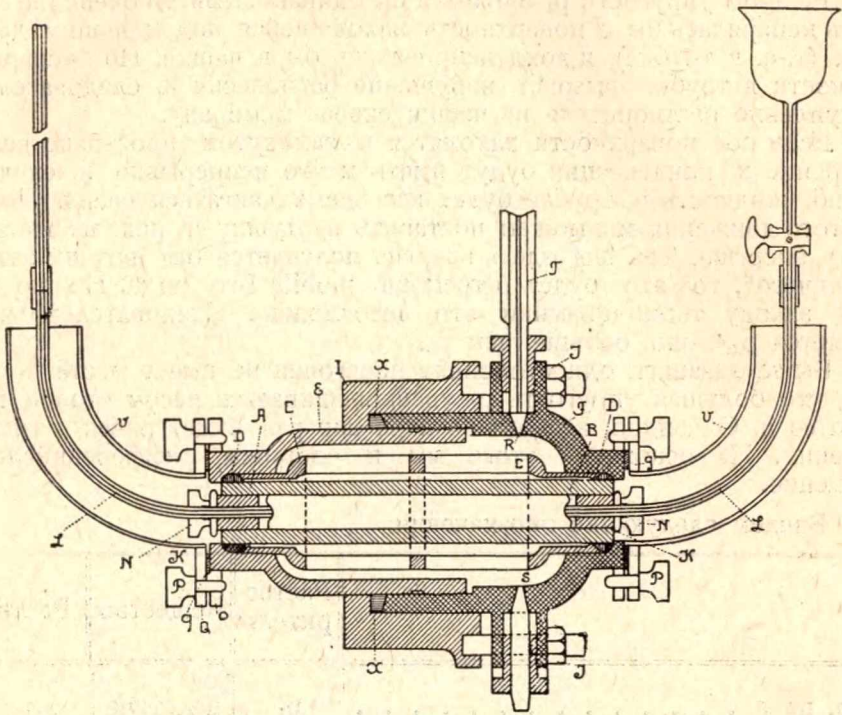
Мембрана откладывается следующим образом. Фарфоровую трубку помещают в раствор CuSO_4 и дают вакуум до прекращения выделения пузырьков воздуха. Тогда ее вынимают, сушат и закрыв отверстие пробками с трубкой помещают при непрерывном вращении в раствор K_4FeCy_6 . Образовавшуюся мембрану уплотняют электролизом, наливая внутрь CuSO_4 и помещая туда Cu-анод. Pt-катод находится в K_4FeCy_6 . После электролиза моют и держат дня три в разбавленном растворе тимола для дезинфекции. Таких сосудов с мембранами готовят вообще несколько сот и из них выбирают лучшие.

При работе испытуемый раствор наливают через Т, после чего соединяют ее с нагнетательным насосом. Во внутрь фарфоровой трубки наливают воду, делают отсчет на миллиметровой трубке и поддерживают—повышая давление через Т—уровень воды на той же высоте. Когда наступит равновесие, то давление в манометре равно осмотическому.



Чертеж 79. Прибор Пфедффера.

На приборе промерялось осмотическое давление концентрированных растворов сахара до 132 атм. с точностью до 0,1 атм.



Чертеж 80. Прибор Баркли.

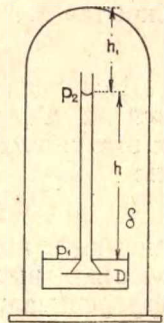
§ 99. Вывод закона Рауля.

Аррениус показал, что пользуясь принципом Вант Хоффа, можно вывести закон Рауля чисто математически.

Возьмем стеклянную трубку, нижний конец которой затянут полупроницаемой перепонкой, и поместим в нее раствор. Если опустить теперь ее в растворитель, то последний начнет проникать через перепонку в раствор, при чем жидкость будет подниматься до тех пор, пока осмотическое давление не уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости. Пусть жидкость поднимется на высоту h . Весь прибор для удобства рассуждения заключим под стеклянный колокол. После наступления равновесия упругость пара растворителя будет p_1 , раствора же в трубке p_2 .

Упругость пара p_2 будет меньше, чем p_1 в силу того, что часто поверхности раствора будет несомненно занята молекулами растворенного вещества.

Кроме того, это можно вывести и из первого закона термодинамики путем следующего рассуждения.



Чертеж 81. Различие упругостей пара растворителя и раствора.

На поверхность p_1 давит столб пара высотой $h + h_1$, а на поверхность p_2 давит столб высотой только h_1 , так что обе поверхности находятся вообще под разным давлением.

Если бы упругости p_1 и p_2 были бы одинаковыми, то очевидно жидкость испарялась бы с поверхности, находящейся под меньшим давлением (т.-е. в трубке), и конденсировалась бы в чашке. Но испарение жидкости в трубке вызовет нарушение равновесия и, следовательно, поступление растворителя из чашки сквозь мембрану.

Если обе поверхности находятся в замкнутом пространстве, то испарение и конденсация будут иметь место непрерывно и, следовательно, жидкость в трубке будет все время двигаться вверх. По пути этого движения мы можем поставить вертушку и использовать т. о. эту энергию. Так как здесь энергия получается без всяких затрат, из „ничего“, то это будет *perpetuum mobile* I-го рода. Но по первому закону термодинамики это невозможно. Следовательно p_1 не равняется p_2 ,—оно больше чем p_2 .

Вышеуказанная односторонняя перегонка не имеет места в силу того, что большая упругость p_1 уравнивается весом столба пара высотой h . Очевидно, вес столба пара как раз будет равен разности давлений. На основании этого мы и составим дифференциальное уравнение.

Введем следующие обозначения:

	Растворитель:	Вещество:	Раствор:
Упр. пара	p_1	нелетуче	p_2
Плотность жидкого	D	—	D
Плотность пара	δ	—	δ
Объем моля жидкого	v_1	v_3	—
„ „ „ пара	v_2	—	—
Молек. вес	M	m	—
Число молей	N	n	$N + n$
Число граммов	G	g	$G + g$
Темп. кипения	T_1	—	T_2
Скрытая теплота парообразования . .	L	—	—

Если давление изменится на dp_1 , то высота столба пара изменится на dh , и если плотность пара δ , то вес столба будет δdh . Так как эти силы взаимно уравниваются, то мы можем их приравнять:

$$dp_1 = -\delta dh.$$

Знак минус поставлен потому, что p изменяется от p_1 до p_2 уменьшаясь, а высота, h —от 0 до h —увеличиваясь. Следовательно, дифференциалы их будут с разными знаками.

Из элементарной химии известно, что плотность пара равна молекулярному весу, деленному на объем. Тогда:

$$\delta = \frac{M}{v_2}.$$

Ради простоты будем считать, что пар подчиняется законам идеальных газов. Тогда:

$$p_1 v_2 = RT_1; \quad v_2 = \frac{RT_1}{p_1}.$$

Подставляя в предыдущее, получим

$$\delta = \frac{Mp_1}{RT_1}.$$

Подставляя это в дифференциальное уравнение, имеем

$$dp_1 = - \frac{Mp_1}{RT_1} dh.$$

Разделяем переменные:

$$\frac{dp_1}{p_1} = - \frac{Mdh}{RT_1}.$$

Интегрируя левую часть от p_1 до p_2 и правую от 0 до h , получим:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp_1}{p_1} = - \int_0^h \frac{Mdh}{RT_1} = - \frac{M}{RT_1} \int_0^h dh.$$

Откуда

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{M}{RT_1} h; \text{ или } \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Mh}{RT_1}.$$

Полученная формула наз. гипсометрическим законом (с греческого—высота), ибо она позволяет, зная одно давление, вычислить другое, отстоящее от первого на высоту h . Она используется при барометрических с'емках, в авиации и в коллоидной химии.

Выведем теперь отсюда закон Рауля. Для этого левую часть придется привести к виду $\frac{p_1 - p_2}{p_1}$, и правую к $\frac{n}{N + n}$.

Вместо $\ln \frac{p_1}{p_2}$ чисто арифметически можем написать:

$$\ln \left(1 + \frac{p_1 - p_2}{p_2} \right).$$

Известно, что $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$

Если x мал, то можем пренебречь высшими степенями, и тогда:

$$\ln(1 + x) = x.$$

Так как $\frac{p_1 - p_2}{p_2}$ всегда малое число, то следовательно

$$\ln \left(1 + \frac{p_1 - p_2}{p_2} \right) = \frac{p_1 - p_2}{p_2}.$$

Подставляя в гипсометрический закон, получим

$$\frac{p_1 - p_2}{p_2} = \frac{Mh}{RT_1}.$$

Преобразуем теперь правую часть. Согласно принципу Фан'т Хоффа

$$\pi v_3 = RT_1,$$

где v_3 есть объем, занимаемый молем растворенного вещества. Вычислим его из числа молей: N и n .

Попрежнему:

$$D = \frac{M}{v_1} \text{ и } v_1 = \frac{M}{D}.$$

Здесь v_1 есть объем одного моля жидкого растворителя. Если всего растворителя N молей, то объем всего раствора:

$$Nv_1 = \frac{MN}{D}.$$

В этом объеме растворено n молей вещества. Следовательно, один моль вещества будет растворен в объеме:

$$\frac{Nv_1}{n} = \frac{NM}{Dn}$$

Это и будет как раз v_3 .

Подставляя его в формулу Фан'т Хоффа получим:

$$\pi \frac{NM}{Dn} = RT_1 \dots \dots \dots (1)$$

Как выше было упомянуто, осмотическое давление уравнивается весом столба жидкости в трубке. Если плотность жидкости D и высота h , то вес будет Dh и следовательно:

$$\pi = Dh.$$

Подставляя это в предыдущую формулу получим:

$$Dh \cdot \frac{NM}{Dn} = RT_1.$$

И отсюда интересующая нас правая часть

$$\frac{Mh}{RT_1} = \frac{n}{N}.$$

Так что:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_2} = \frac{n}{N}.$$

Полученное выражение легко приводится к формуле Рауля, согласно арифметической теореме: сумма левых членов пропорции так отно-

сится к своему предыдущему, как сумма правых—к своему предыдущему:

$$\frac{p_1 - p_2 + p_2}{p_1 - p_2} = \frac{n + N}{n}.$$

Откуда:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N + n}.$$

§ 100. Вычисление осмотического давления из эбульео-и криоскопических данных.

Если при растворении какого-либо вещества упругость пара растворителя понижается, то, следовательно, раствор будет кипеть при более высокой температуре и замерзать при более низкой, чем растворитель.

Здесь кривая MN есть кривая упругости пара чистой воды с температурой кипения T_1' при одной атмосфере и температурой заморзания T_1 . Линия N'M' есть кривая пониженной упругости пара растворителя, т.е. кривая упругости пара раствора. Как видно из диаграммы, в таком случае температура кипения будет T_2' , высшая, чем T_1' , и заморзания T_2 , — низшая, чем T_1 .

Измерение этих температурных разниц при кипении наз. эбульоскопией (с греческого—кипеть) и при заморзании — криоскопией (с греческого—заморзать).

Если мы возьмем достаточно разбавленный раствор то величиной n как слагаемым в формуле Рауля мы можем пренебречь

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N}.$$

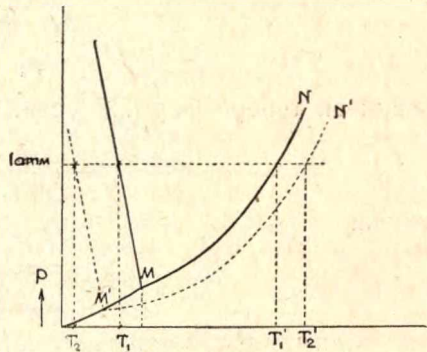
С другой стороны $\frac{n}{N}$ может быть получено из форм. (1) стр. 158

$$\frac{n}{N} = \frac{\pi M}{DRT_1}.$$

Сравнивая, имеем:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{\pi M}{DRT_1} \dots \dots \dots (1)$$

Эта формула позволяет вычислить осмотическое давление π из упругостей паров.



Чертеж 82. Понижение температуры заморзания и повышение температуры кипения у растворов.

Вычислим теперь левую часть этого выражения из уравнения Клаузиуса-Клапейрона, которое при данных обозначениях будет иметь следующий вид:

$$\frac{dp_1}{dT_1} = \frac{L}{T_1(v_2 - v_1)}.$$

Пренебрегая, как и прежде v_1 , и подставляя вместо v_2 его значение из формулы Клапейрона, получим:

$$\frac{dp_1}{dT_1} = \frac{Lp_1}{T_1RT_1}.$$

Вводя вместо бесконечно-малых величин соответствующие конечные разности, будем иметь: $dp_1 = p_1 - p_2$ и $dT_1 = \Delta T$.
Т.-е.

$$\frac{p_1 - p_2}{\Delta T} = \frac{Lp_1}{RT_1^2},$$

или

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{L\Delta T}{RT_1^2} \dots \dots \dots (1)$$

Сравнивая теперь форм. (1) стр. 159 и полученную, имеем:

$$\frac{\pi M}{DRT_1} = \frac{L\Delta T}{RT_1^2}.$$

Откуда:

$$\pi = \frac{LD}{MT_1} \Delta T.$$

Для водных растворов величины L , D , M и T_1 имеют следующие значения:

$$L = 9648; D = 1; M = 18; T_1 = 373.$$

Переводя все в единообразные единицы, получим: $L = 9648.0 \cdot 0413$ литроатм.; $D = 1.1000$ грамм, ибо надо взять вес одного литра; $T_1 = 373$. Подставляя, имеем:

$$\pi = \frac{9648.0 \cdot 0413 \cdot 1.1000}{18.373} \Delta T \text{ т.-е. } \underline{\pi = 59 \cdot 2 \Delta T},$$

где ΔT есть повышение температуры кипения воды. Подставляя те же величины для плавления, получим:

$$\underline{\pi = 12 \cdot 07 \Delta T},$$

где ΔT есть понижение температуры замерзания воды.

§ 101. Определение молекулярных весов.

Выше мы имели:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N} \text{ и } \frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{L\Delta T}{RT_1^2}.$$

Откуда:

$$\frac{n}{N} = \frac{L\Delta T}{RT_1^2}.$$

Выразим теперь моли в граммах. $n = \frac{g}{m}$, где g —число граммов вещества и m —его молекулярный вес и соответственно $N = \frac{G}{M}$. Подставляя, получим

$$\frac{gM}{mG} = \frac{L\Delta T}{RT_1^2}.$$

Откуда

$$m = \frac{g}{\Delta T} \left(\frac{MRT_1^2}{GL} \right).$$

Если условиться брать всегда 100 гр. растворителя (т.-е. $G = 100$), то все величины, стоящие в скобках, будут для данного растворителя постоянными. Обозначая это выражение через E , получим

$$m = \frac{g}{\Delta T} E.$$

Эта формула позволяет вычислить молекулярный вес данного вещества по криоскопическим и эбульскопическим данным.

Константа E называется молекулярным повышением температуры кипения или вообще молекулярной депрессией. Если мы растворим 1 моль вещества в 100 граммах растворителя, то тогда $g = m$ и $E = \Delta T$, т.-е. это есть депрессия при растворении моля в 100 граммах.

Величины E как для кипения, так и для замерзания различных растворителей имеют следующие значения:

Таблица 20.

Эбуль-и криоскопические константы.

Вещество	E кипения	E замерзания
$C_6H_5.NH_2$	32,2	58,7
C_6H_6	26,7	50,0
$CH_3.COONH$	25,3	39,0
$C_6H_5.NH_2$	50,1	70,0
$C_6H_5.OH$	30,4	72
H_2O	5,1	18,5
S	157,6	213
$(C_2H_5)_2O$	21,6	—
$CHCl_3$	35,9	—
CH_3OH	8,4	—
CS_2	23,5	—
$C_{10}H_8$	—	69,0
$SbCl_5$	—	18,5
$C_{10}H_{16}O$	—	400

Чтобы не перечислять каждый раз G на 100 граммов, пользуются часто такой формулой

$$m = \frac{100g}{p\Delta T} E,$$

где g —будет навеска вещества и p —навеска растворителя.

Задачи:

1. Удельное понижение упругости пара раствора сахара, содержащего 0,1 моля в литре, равно 0,00198. Найти осмотическое давление раствора при 25°C?

Реш.:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{\pi M}{DRT}.$$

По этой формуле узнаем осмотическое давление при 100°C в атмосферах, если будем брать $R = 0,082$, т.е. в литроатмосферах.

$$0,00198 = \frac{\pi \cdot 18}{0,082 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 373}, \quad \pi = 3,31 \text{ атм.}$$

$$\text{При } 25^\circ\text{C}; \pi = \frac{3,31 \cdot 298}{373} = \underline{2,64 \text{ атм.}}$$

2. Найти осмотическое давление раствора анилина в эфире при 0°, если упругость пара раствора равна 210,8 мм. и чистого эфира 229,6 мм. Плотность эфира 0,737?

Реш.:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{\pi M}{DRT}.$$

$$\frac{229,6 - 210,8}{229,6} = \frac{\pi \cdot 74}{0,082 \cdot 0,737 \cdot 1000 \cdot 308} \cdot \pi = 20,62 \text{ атм. при } 35^\circ\text{C.}$$

$$\text{И при } 0^\circ; \pi = \frac{20,62 \cdot 273}{308} = \underline{18,27 \text{ атм.}}$$

3. Раствор бензойного этила в бензоле замерзает ниже чистого бензола на 0,840. Теплота плавления бензола 30,08 кал. на грамм, плотность 0,8875. Найти осмотическое давление раствора, если бензол плавится при 5°,4C?

$$\text{Реш.: } \pi = \frac{LD}{MT} \Delta T.$$

$$\pi = \frac{30,08 \cdot 78 \cdot 0,0413 \cdot 0,8875 \cdot 1000}{78 \cdot 278,4} \cdot 0,84 \cdot \pi = \underline{3,32 \text{ атм.}}$$

4. Раствор 66 гр. камфоры в 1000 гр. спирта кипит при 79,31°. Температура кипения чистого спирта 78,81°. Какова теплота парообразования спирта в кал. на грамм?

$$\text{Реш.: } m = \frac{100g}{p\Delta T} \left(\frac{MRT^2}{GL} \right).$$

Молекулярный вес камфоры $C_{10}H_{16}O = 152$, и спирта $C_2H_6O = 46$. $\Delta T = 79,31 - 78,81 = 0,5^\circ$.

$$152 = \frac{100 \cdot 66}{1000 \cdot 0,5} \left(\frac{46 \cdot 1,986 \cdot 351,8^2}{100L} \right); L = 9813 \text{ на моль.}$$

Или

$$L = \frac{9813}{46} = 213,3 \text{ на грамм.}$$

5. Определить молекулярное понижение замерзания дифенила, если теплота плавления его равна 28,5 кал. на грамм и температура плавления $70^\circ C$?

$$\text{Реш: } E = \frac{MRT^2}{GL}; \quad M \text{ для } (C_6H_5)_2 = 154.$$

$$E = \frac{154 \cdot 1,986 \cdot 343^2}{100 \cdot 154 \cdot 28,5} = 81,9.$$

6. Теплота парообразования циклогексана 89 кал. на грамм. Температура кипения $81,5^\circ$. Сколько граммов антрацена надо растворить в килограмме циклогексана, чтобы повысить температуру кипения на 1° ?

Реш.:

$$m = \frac{100g}{p\Delta T} \left(\frac{MRT^2}{GL} \right). \quad \text{Антрацен } C_{14}H_{10} = 178, \text{ и циклогексан}$$

$$C_6H_{12} = 84.$$

$$178 = \frac{100g}{1000 \cdot 1} \left(\frac{84 \cdot 1,986 \cdot 354,5^2}{100 \cdot 89 \cdot 84} \right); \underline{g = 63,5 \text{ гр.}}$$

§ 102. Экспериментальное определение депрессии.

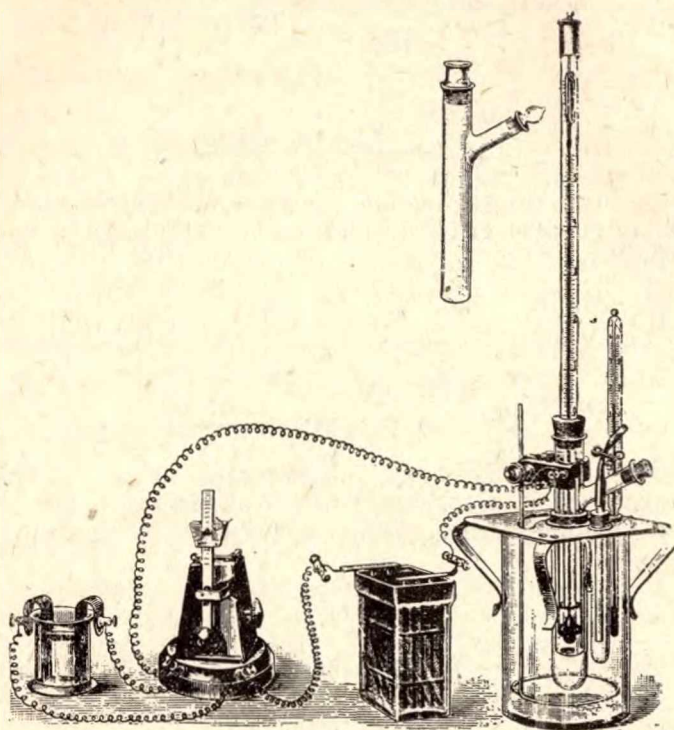
1. Криоскопия.

В пробирке с тубусом (чертеж 83) находится бекмановский термометр и платиновая мешалка с железной пластинкой сверху. Пробирка помещена в более широкую пробирку, находящуюся в холодильной смеси. Мешалка движется электромагнитом, через который метроном периодически пропускает ток от аккумулятора. Устанавливают бекман так, чтобы нить при температуре замерзания растворителя приходилась бы на шкалу, наливают во внутренний сосуд навеску растворителя (~ 12 гр.) и, пустив в ход мешалку, определяют температуру его замерзания. Потом вбрасывают через тубус таблетку растворяемого вещества, дают раствориться и снова определяют температуру замерзания. Разница обоих показаний есть ΔT .

При весьма низких температурах берут платиновый термометр и охлаждают жидким воздухом.

Метод является приближенным и годным только для определения молекулярных весов органических веществ. Ошибка происходит в силу вымерзания неизвестного количества растворителя при

переохлаждении и, следовательно, неопределенного повышения концентрации раствора.



Чертеж 83. Определение понижения температуры замерзания.

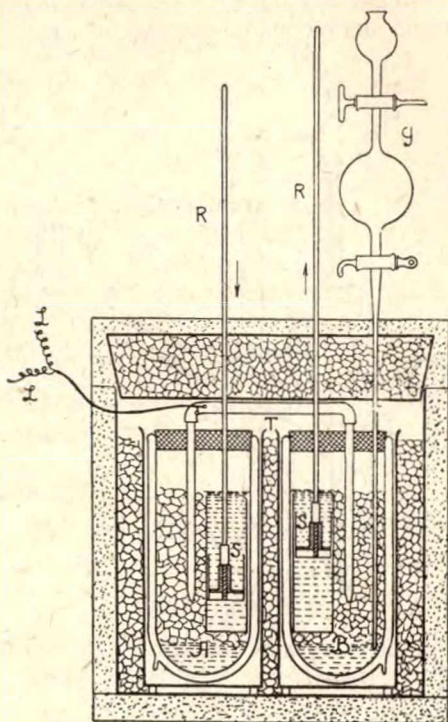
При весьма точных исследованиях с разбавленными растворами применяют дифференциальный метод (Adams. 1915) (чертеж 84).

Два дьюара А и В помещены в жестяные сосуды, находящиеся в тающем льде. Внешний сосуд и крышка обернуты войлоком. В один из дьюаров помещают лед и воду, в другой—лед и раствор. В обоих находятся латунные позолоченные мешалки SS, представляющие из себя насосы, забирающие жидкость снизу и подающие ее поверх льда. Цилиндр мешалки имеет внизу сетку, задерживающую лед при ходе поршня вверх. В обоих сосудах находятся ветви дифференциального термометра из 50-ти термопар медь-константан чувствительностью до 0.0001° . Оригинальная статья содержит весьма подробное описание конструирования термоэлемента.

Оба сосуда сначала наполняют льдом и водой и после 2—3-х часового перемешивания делают отсчет температуры. Отбирают пипеткой около 50 см.³ воды и держат ее в иенской склянке. Вместо нее в сосуд через ту же пипетку вводят 50 см.³ раствора с приближенным расчетом на нужную окончательную концентрацию. Пускают в ход мешалку и по установлении постоянной температуры делают отсчет на термоэлементе.

Через пипетку берут 50 см.³ равновесного раствора. Обе порции—ранее взятой воды и раствора—анализируют в интерферометре

Цейсса. Тогда получают концентрацию и депрессию. Здесь исследовались растворы маннита, KCl и K_2CO_3 .



Чертеж 84. Дифференциальная криоскопия.

2. Эбульоскопия. (Чертеж 85).

Прибор состоит из внутреннего цилиндра А, в котором помещается бекман и приводящая трубка D. Внешний сосуд Г имеет трубку для впуска пара R и трубку E обратного холодильника К.

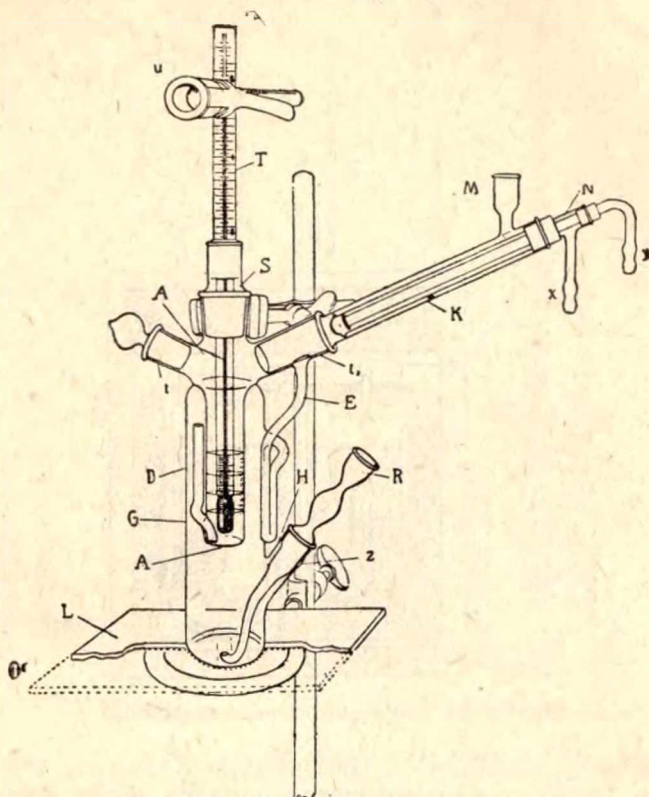
Работа начинается с калибрования делений, нанесенных на внутреннем сосуде, которое производится приливанием воды из бюретки через тубус t. После калибрования во внешний сосуд Г наливают 20—30 см.³ растворителя и дестиллируют его во внутренний сосуд. Отмечают температуру при различных количествах жидкости в сосуде, ибо нить бекмана весьма чувствительна на столбик окружающей жидкости. Составляют интерполяционный график.

Освобождают внутренний сосуд и, перегнав туда снова малое количество растворителя, вбрасывают через тубус t навеску вещества. После его растворения отмечают температуру кипения и объем системы. Перегоняют снова порцию растворителя, и т. о. делают новые отсчеты при разных концентрациях.

§ 103. Концентрированные растворы.

Все вышеизложенные зависимости являются справедливыми лишь для сильно разбавленных растворов, ибо только здесь может быть проведена аналогия между идеальным газом и растворенным веществом. Как только концентрация раствора достигает значительных ве-

личин, сейчас же становится резко заметным влияние частиц друг на друга и в то же время начинает сказываться изменение концентрации раствора в силу сольватации, т.е. образования комплексов из молекул растворенного вещества и растворителя.



Чертеж 85. Эбульметр.

Эти комплексы с точки зрения закона Рауля ведут себя как самостоятельные частицы и посему запутывают подсчет правой части формулы Рауля. Если некоторое количество молекул растворителя соединится с молекулами растворенного вещества в самостоятельную кинетическую единицу, то число частиц N уменьшится и, следовательно, вся дробь формулы увеличится. Т. о., если мы будем производить подсчеты без поправок, то у нас будут получаться меньшие значения как для упругостей паров, так и для осмотического давления и связанных с ним явлений.

Результаты опытного измерения осмотического давления концентрированных растворов дают всегда высокие цифры. Так, на прилагаемом графике нижняя кривая вычислена по закону Рауля, верхняя получена из опыта с концентрированными сахарными растворами (чертеж 86).

Существуют два метода введения в формулу соответствующих поправок. Один базируется на кинетических представлениях и пользуется формулой Ф. д. Ваальса, другой принимает во внимание химическое взаимодействие частиц вещества и растворителя, т.е. объясняет отступления сольватацией.

Осмотическое давление разбавленных растворов мы рассчитываем по формуле Фан'т Хоффа:

$$\pi v = RT.$$

В формуле Ф. д. Ваальса имеются две поправки—на давление и на объем.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Так как частицы вещества в растворе разделены друг от друга не только свободными частицами растворителя, но, главным образом, теми, что образовали с ними сольватный комплекс, то влияние аттракции частиц здесь вообще незначительно, и посему поправка на давление здесь не вводится. Тогда формула будет иметь следующий вид:

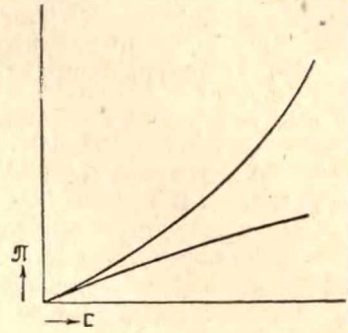
$$\pi(v - b) = RT.$$

Она достаточно хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Таблица 21.

Формула Фан-дер-Ваальса для концентрированных растворов.

Ацетамид в воде		
π	$\pi(v - b)$ наблюд.	$\pi(v - b)$ выч.
23,5	23,5	23,7
49,6	24,8	25,3
79,6	26,5	27,0
114	28,5	29,0
148,5	29,7	31,0
203	33,8	34,1
272	38,9	38,2
347	43,4	42,5
445	49,4	48,2



Чертеж 86. Осмотическое давление сахара наблюдаемое и вычисленное по Раулю.

На стр. 160 была выведена формула для осмотического давления

$$\pi = \frac{LD}{MT} \Delta T \dots \dots \dots (1)$$

Так как $\pi v = RT$, и $v = \frac{1}{c}$, то

$$\pi = RTc,$$

и следовательно

$$RTc = \frac{LD}{MT} \Delta T.$$

Откуда

$$\Delta T = \frac{MRT^2}{LD} \cdot c.$$

Так как величины, стоящие перед c , все постоянны, то депрессия здесь просто пропорциональна концентрации.

Вводя теперь поправку на концентрированные растворы, получим

$$\pi(v - b) = RT; \quad \pi = \frac{RT}{v - b},$$

и если $v = \frac{1}{c}$, то

$$\pi = \frac{RTc}{1 - bc}.$$

Тогда из формулы (1)

$$\frac{RTc}{1 - bc} = \frac{LD}{MT} \Delta T.$$

И следовательно

$$\Delta T = \frac{MRT^2c}{LD(1 - bc)}.$$

По этой формуле можно вычислить депрессию для концентрированных растворов, а вместе с тем и другие коллигативные свойства системы.

Сольватные теории будут рассмотрены в электрохимии.

§ 104. Твердые растворы.

Твердые вещества, совершенно аналогично жидким, обладают в некоторых случаях способностью давать вполне однородные твердые смеси, при чем состав смеси не подчиняется стехиометрическим соотношениям. В таком случае говорят о твердых растворах, ибо такие системы во многих отношениях идентичны с жидкими растворами.

Различают две категории твердых растворов: изоморфные смеси или „смешанные кристаллы“ и аморфные растворы или „переохлажденные жидкости“. К числу первой категории относится бесчисленное множество систем из двух кристаллических компонентов: металлов, солей, органич. веществ и проч. Вторая категория встречается реже: это смолы, некоторые силикаты и возможно коллоидные гели.

Твердый раствор есть однородная твердая фаза из нескольких компонентов, состав которой не отвечает определенному химическому соединению.

Аналогия твердых и жидких растворов сказывается в целом ряде общих свойств. Так:

1. Границы растворимости. Твердые растворы аналогично жидким бывают составлены из двух веществ с взаимной неограниченной

растворимостью, подобно воде и спирту. Напр., различные квасцы. Существуют также системы и с ограниченной растворимостью и, следовательно, дающие насыщенные растворы. Напр.: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Аддитивность свойств. Во многих случаях физические свойства твердых растворов являются арифметической средней из свойств компонентов. Особенно это относится к объемным отношениям.

3. Диффузия. В твердых растворах наблюдаются всегда явления диффузии, иногда чрезвычайно быстрой. Так, водород диффундирует через Pt, Pd, Fe. Углерод диффундирует в железо, в фарфор и проч.

4. Электропроводность. Некоторые твердые растворы проводят ток электролитически, т.-е. с выделением на электродах продуктов электролиза, подобно жидким растворам электролитов.

5. Понижение упругости пара. У некоторых летучих веществ упругость пара при образовании твердого раствора понижается. Так, твердый раствор борнеола в камфоре дает такие цифры:

Таблица 22.

Понижение упругости пара камфоры.

Концентрация борнеола в молек. %	Упругость пара смеси в мм. при 110° С
0	33.0
10	30.52
20	27.81
30	27.10
40	25.21
50	24.00
60	20.87
70	19.93
80	18.24
90	17.90
100	15.00

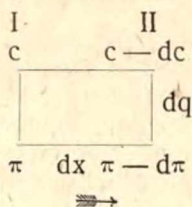
Если существует столь тесная аналогия, то здесь можно говорить как об осмотическом давлении, так и о приложении закона Рауля. Осмотическое давление здесь в силу малой подвижности частиц системы не может быть обнаружено непосредственно, изменения же упругости пара несомненно подчиняются закону Рауля.

Если два данных вещества могут образовать твердый раствор, то криоскопические данные их жидких растворов всегда отступают от теоретических в силу того, что при замерзании выпадает не чистый компонент, а твердый раствор одного в другом. Температура замерзания при этом бывает или ниже чистого компонента, если выпавшие кристаллы имеют прибавляемый компонент в низшей, чем раствор, концентрации, или выше,—если отношения обратны.

§ 105. Диффузия. I-й закон Фика.

Законы диффузии были выведены Фиком в 1855 году из закона теплопроводности Фурье. Нернст (1888) вывел законы Фика из осмотического давления.

I-й закон говорит о количестве вещества, проходящего через элемент сечения. Пусть диффузия какого-либо растворенного вещества идет в направлении, указанном стрелкой от большей концен-



Черт. 87.

трации к меньшей. Выделим в растворе элемент объема длиной dx и площадью поперечного сечения dq . Пусть около границы I концентрация будет c с осмотическим давлением π , и около границы II концентрация $c - dc$ с осмотическим давлением $\pi - d\pi$ на единицу поперечного сечения.

Если диффузия идет под влиянием разницы осмотического давления, то осмотическое давление около I будет πdq и около II будет $(\pi - d\pi) dq$. И тогда сила, движущая частицы будет

$$\pi dq - (\pi - d\pi) dq = d\pi \cdot dq.$$

Скорость движения пропорциональна силе. Если dt — время, за которое проходит dx вещества, то

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot d\pi \cdot dq.$$

Количество вещества, проходящее через элемент объема, прямо пропорционально длине

$$dM = k \frac{d\pi \cdot dq \cdot dt}{dx}.$$

Если $\pi = RTc$, то при постоянной температуре $d\pi = RTdc$. Подставляя, имеем:

$$dM = k \cdot RT \cdot \frac{dc}{dx} dq \cdot dt.$$

Обозначим постоянные величины kRT через D . Кроме того, dM , dq и dt суть величины положительные, а dc/dx — отрицательная, посему, чтобы D имело положительное значение, поставим перед ним знак минус.

Тогда

$$dM = -D \frac{dc}{dx} dq \cdot dt.$$

Это и есть I-й закон Фика. Здесь D — будет количество вещества, которое продиффундирует за время равное единице через 1 см.^3 системы, при разности концентраций на гранях в единицу. Эта величина называется коэффициентом диффузии. Ее дают обычно в см.^2 на сутки.

§ 106. II-й закон Фика.

Второй закон говорит о количестве вещества, находящегося в элементе объема.

Если расстояние между поверхностями I и II будет dx , то расстояние I от начала координат будет x и II будет $x + dx$. Пусть время прохождения есть dt . Тогда количество вещества, находящегося в элементе dx , равно разности прошедшего через x и через $x + dx$, т.-е.

$$dM - \left(dM + \frac{\partial(dM)}{\partial x} dx \right) = - \frac{\partial(dM)}{\partial x} dx.$$

Деля на объем, получим концентрацию

$$- \frac{\partial(dM) dx}{\partial x \cdot dq \cdot dx} = - \frac{\partial(dM)}{\partial x \cdot dq}.$$

Но это есть и $\frac{\partial c}{\partial t} dt$. Приравнявая, имеем

$$- \frac{\partial(dM)}{\partial x \cdot dq} = \frac{\partial c}{\partial t} dt; \text{ или } - \frac{\partial(dM)}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} dt \cdot dq.$$

Из первого закона имеем

$$- \frac{\partial(dM)}{\partial x} = - \frac{\partial \left(- D \frac{dc}{dx} dt \cdot dq \right)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt \cdot dq.$$

Откуда:

$$\frac{\partial c}{\partial t} dt \cdot dq = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt \cdot dq.$$

Т.-е.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Это — второй закон Фика. Он дает изменение концентрации от времени в зависимости от изменения концентрации от места и направления, ибо справа стоит вторая производная.

Путем довольно сложной математической обработки второго закона получаем:

$$\frac{M_u - M_0}{M_u + M_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\pi^2 Dt/x^2} + \frac{1}{9} e^{-9\pi^2 Dt/x^2} + \frac{1}{25} e^{-25\pi^2 Dt/x^2} + \dots \right).$$

Здесь M_u есть количество вещества в нижнем слое и M_0 — в верхнем.

§ 107. Диффузия электролитов.

Если диффундирует электролит, то коэффициент диффузии определяется абсолютными скоростями ионов U и V (см. ниже в электрохимии). Выделим в системе, где происходит диффузия, объем $dx \cdot dq$.

Пусть здесь содержится $c \cdot dx \cdot dq$ молей электролита. На него действует сила

$$dq \cdot d\pi = \frac{1}{c} \frac{d\pi}{dx} \text{ на моль,}$$

ибо. если в объеме содержится 1 моль, то $c \cdot dx \cdot dq = 1$ и $dq = \frac{1}{c \cdot dx}$.

Если считать, что каждый ион диффундирует самостоятельно и только под влиянием осмотических сил, то количество ионов, прошедших за время t через сечение dq будет

$$-Udq \frac{d\pi}{dx} dt \text{ катиона, и } -Vdq \frac{d\pi}{dx} dt \text{ аниона.}$$

Минус потому, что $\frac{d\pi}{dx}$ отрицательно.

Здесь U — абсолютная скорость движения иона.

Кроме того, скорость движения обоих ионов выражается электростатической силой P между ионами, так что на грамм-ион действует электростатическая сила притяжения или отталкивания

$$-\frac{dP}{dx} \text{ или } +\frac{dP}{dx}.$$

Если бы ион проходил через поперечное сечение только под влиянием этой силы, то его количество аналогично предыдущему будет

$$-Udq \cdot c \frac{dP}{dx} dt \text{ и } +Vdq \cdot c \frac{dP}{dx} dt.$$

На самом деле обе силы — осмотическая и электростатическая — действуют одновременно, так что количество соли, прошедшей через элемент сечения за время t , будет

$$dM = -Udqdt \left(\frac{d\pi}{dx} + c \frac{dP}{dx} \right) \text{ и } dM = -Vdqdt \left(\frac{d\pi}{dx} - c \frac{dP}{dx} \right).$$

Определим $\frac{dP}{dx}$ из второго и подставим в первое.

$$dM = -Vdqdt \left(\frac{d\pi}{dx} - c \frac{dP}{dx} \right) = -Vdq \cdot dt \frac{d\pi}{dx} + Vdq \cdot dt \cdot c \frac{dP}{dx}.$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dM + Vdq \cdot dt \cdot \frac{d\pi}{dx}}{Vdq \cdot dt \cdot c} = \frac{dM}{Vdq \cdot dt \cdot c} + \frac{d\pi}{dx \cdot c}.$$

Подставляя в первое имеем

$$\begin{aligned} dM &= -Udq \cdot dt \left(\frac{d\pi}{dx} + \frac{dM}{Vdq \cdot dt} + \frac{d\pi}{dx} \right) = \\ &= -2Udq \cdot dt \frac{d\pi}{dx} - \frac{U}{V} dM. \end{aligned}$$

Умножая все на V и перенося второй член правой части влево, получим:

$$VdM + UdM = -2UVdq \cdot dt \frac{d\pi}{dx}.$$

Откуда

$$dM = -\frac{2UV}{U+V} dq \cdot dt \frac{d\pi}{dx} = -\frac{2UV}{U+V} dq \cdot dt \cdot RT \frac{dc}{dx}.$$

По первому закону Фика

$$dM = -D \cdot dq \cdot dt \frac{dc}{dx}.$$

Сравнивая обе формулы получаем

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT.$$

Или в часто применяемой форме:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{2RT} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V} \right).$$

Таблица 23.
Коэффициенты диффузии электролитов при 18° С.

с	NaCl	KCl	LiCl	KJ	HCl	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
0.01	1.170	1.460	1.000	1.460	2.324	0.970	1.432	1.903
0.02	1.152	1.431	0.980	1.428	2.285	0.910	1.404	1.889
0.05	1.139	1.409	0.971	1.412	2.251	0.895	1.386	1.872
0.1	1.117	1.389	0.951	1.391	2.229	0.884	1.364	1.854
0.2	1.098	1.367	0.929	1.380	2.202	0.871	1.342	1.843
0.5	1.077	1.345	0.919	1.372	2.188	0.856	1.310	1.841
1.0	1.070	1.330	0.920	1.366	2.217	0.833	1.290	1.855
2.0	—	1.320	0.928	—	—	—	1.259	1.892

Таблица 24.
Коэффициент диффузии сплавленных солей.

Соль	Раствори- тель	t°	D
AgNO ₃ . .	KNO ₃ . .	360	3·95
AgCl . . .	KCl . . .	480	3·98
AgBr . . .	KBr . . .	780	4·25
AgJ . . .	KJ . . .	780	4·4
NaNO ₃ . .	KNO ₃ . .	360	4·50
KBr	KNO ₃ . .	360	2·60
KJ	KNO ₃ . .	360	2·56
Ba(NO ₃) ₂ .	KNO ₃ . .	370	1·78
Sr(NO ₃) ₂ .	KNO ₃ . .	370	2·64
PbCl ₂ . . .	KCl . . .	530	1·75

Таблица 25.
Коэффициент диффузии металлов.

Металл	Раствори- тель	t°	D
Na	Hg	9·6	0·64
Ca	"	10·2	0·54
Ba	"	7·8	0·52
Zn	"	11·5	2·18
Cd	"	8·7	1·45
Pb	"	9·4	1·50
Sn	"	10·7	1·53
Au	"	11·0	0·72
Pb	Sn	500·0	3·18
Au	Pb	490·0	3·03
Au	Sn	500·0	4·65
Pt	Pb	490	1·69
Ag	Sn	500	4·14

§ 108. Формула Эйнштейна.

Существует ряд весьма важных зависимостей коэффициента диффузии от других величин.

Так, Эйнштейн (1905) весьма сложным путем из формулы Стокса вывел следующую зависимость:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Здесь N — число Авогадро, r — радиус частицы и η — вязкость среды. Формула Эйнштейна имеет необыкновенно широкое значение, особенно для коллоидной химии, где ею управляется брауновское движение коллоидных частиц.

Херцог (1910) вывел из формулы Эйнштейна следующую весьма важную зависимость.

Если M — молекулярный вес и v — удельный объем растворенного вещества в твердом состоянии, то

$$Mv = N^{4/3} \pi r^3.$$

Отсюда

$$r^3 = \frac{3Mv}{4N\pi}$$

Возведя формулу Эйнштейна в куб, подставим туда r^3 :

$$D^3 = \left(\frac{RT}{N}\right)^3 \cdot \frac{1.4N\pi}{6^3\pi^3\eta^3 3Mv}$$

Определяем M :

$$M = \frac{(RT)^3}{152N^2\pi^2\eta^3 D^3 v}$$

Подставим значения постоянных величин для воды при 20°:

$$M = \frac{(8 \cdot 31 \cdot 10^7 \cdot 293)^3}{152 \cdot (6 \cdot 06 \cdot 10^{23})^2 \cdot 3 \cdot 14^2 \cdot 0 \cdot 010051^3 \cdot D^3 \cdot v}$$

Что даст:

$$M = \frac{11.64}{D^3 v}. \quad \text{Откуда } D^3 M v = 11.64.$$

Т.-е.

$$D \sqrt[3]{M v} = \text{const.}$$

Или, если принять во внимание вязкость, то для разных растворов

$$D \eta \sqrt[3]{M v} = \text{const.}$$

Эта формула нам понадобится при рассмотрении неводных растворов.

§ 109. Методы определения диффузии.

Диффузия определяется по методу Сведберга и по методу Эхольма (Oholm).

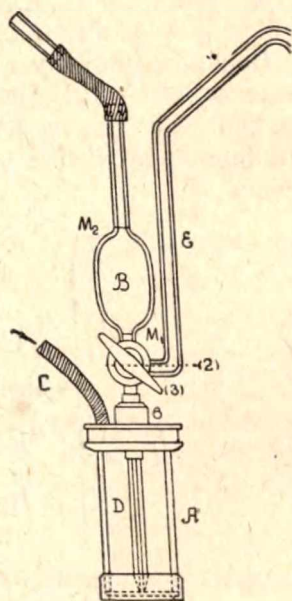
Аппарат Сведберга (1911) состоит из толстостенной стеклянной трубки А (3×7 см.), закрытой снизу приклеенной стеклянной пластинкой. Латунная крышка навинчивается на трубку и содержит две латунные трубки а и б. На а надевается каучуковая трубка С, в б входит стеклянная пипетка В емкости 10 см.³, снабженная тройным краном. Кран позволяет соединять трубку D с резервуаром В или же с отводной трубкой Е.

При работе в сосуд А помещается 30 см.³ растворителя, крышка завинчивается, и трубка D доводится до дна. Теперь прибор и испытуемый раствор приводят к одной температуре в термостате, после чего открыв кран набирают растворитель до M₁. Закрыв его, наполняют пипетку до M₂ раствором и, открыв слегка кран, дают стечь раствору на дно А под растворитель.

После эксперимента (9—43 часа) жидкость в А разделяется на четыре порции и каждая анализируется. Для этого через трубку С подается давление из газометра, вытесняющее жидкость через D и Е в мерную колбу на 10 см.³

Аппарат Эхольма (1909) в общем такой же, как и Сведберга (чертеж 89).

Нижняя часть прибора заполняется ртутью до отверстия пипетки, после чего через пипетку в него вводят 30 см.³ растворителя и за ним испытуемый раствор. После эксперимента система выливается порциями по каплям в мерные колбочки и анализируется.



§ 110. Закон распределения.

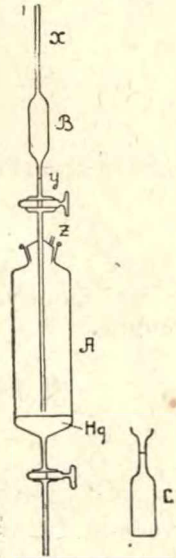
Если мы возьмем две какие-либо не смешивающиеся жидкости, например вода и бензол, вода и эфир и проч. и прибавим к такой системе какое-либо третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то по установлении равновесия вещество распределится между этими двумя фазами по совершенно определенному закону. Закон этот открыт Бертелло (1872) и разработан Нернстом (1891). В данном случае система будет состоять из трех фаз — двух жидких и одной газообразной — и трех компонентов. По правилу фаз будем иметь две степени свободы, в качестве которых и выберем температуру и концентрацию вещества в одной из фаз. Если же будем температуру поддерживать постоянной, то можно будет менять лишь одну концентрацию, и тогда концентрация вещества в одной из фаз будет определять значение концентрации и в другой фазе. Т. е.

$$C_a = f(C_b).$$

Вид этой функции и дается законом распределения.

а) Молекулярный вес вещества в обеих фазах одинаков.

Возьмем систему I из двух не смешивающихся жидкостей А и В и растворим в ней какое-либо вещество. Пусть вещество распределится так, что концентрация его в фазе А будет C_{a1} , в фазе В — C_{b1} и объемы,



Чертеж 89. Аппарат Эхольма.

Черт. 89.

I	A	Ψ_{a1}	II	A	Ψ_{a2}
	C_{a1}			C_{a2}	
	C_{b1}			C_{b2}	
	B			B	

занимаемые одним молекул, будут V_{a1} и V_{b1} соответственно. Так что

$$V_{a1} = \frac{1}{C_{a1}} \quad \text{и} \quad V_{b1} = \frac{1}{C_{b1}}.$$

Мы знаем, что если две фазы находятся в равновесии, то их термодинамические потенциалы равны между собой. Тогда если потенциал фазы А есть Ψ_{a1} и фазы В — Ψ_{b1} , то

$$\Psi_{a1} = \Psi_{b1}.$$

Прибавим теперь в систему еще некоторую порцию вещества, которое снова распределится так, что новые концентрации будут

Ca_2 и Cb_2 , новые объемы Va_2 и Vb_2 и новые потенциалы Ψ_{a_2} и Ψ_{b_2} . Между ними конечно будут те же соотношения, что и прежде.

Вновь полученную систему II можно перевести обратно в прежнее состояние I, если развести обе фазы так, чтобы концентрации приняли прежнее значение.

При процессе разведения растворенное вещество будет занимать все больший и больший объем и, следовательно, совершать работу своим осмотическим давлением. Если расширяется газ, то работа $dA = p dv$, для осмотического же давления эта работа будет

$$dA = \pi dV.$$

Пусть при разведении фазы A элементарная работа будет

$$dA = \pi dV_a.$$

Если проинтегрируем в пределах изменения объемов, получим всю работу разведения фазы:

$$A_a = \int_{V_{a2}}^{V_{a1}} \pi dV_a;$$

и так как

$$\pi V_a = RT \text{ и } \pi = \frac{RT}{V_a},$$

то

$$A_a = \int_{V_{a2}}^{V_{a1}} RT \frac{dV_a}{V_a} = RT \ln \frac{V_{a1}}{V_{a2}}.$$

Для полной работы разведения фазы B получим аналогичное выражение

$$A_b = RT \ln \frac{V_{b1}}{V_{b2}}.$$

Так как система была переведена из состояния равновесия в новое состояние, тоже равновесное, то обе работы должны быть равны между собой, ибо иначе не будут равны потенциалы.

$$RT \ln \frac{V_{a1}}{V_{a2}} = RT \ln \frac{V_{b1}}{V_{b2}}.$$

Сокращая одинаковые символы и подставляя вместо объемов концентрацию, будем иметь

$$\frac{Ca_2}{Ca_1} = \frac{Cb_2}{Cb_1}; \text{ т.-е. } \frac{Ca_1}{Cb_1} = \frac{Ca_2}{Cb_2} = \text{const.}$$

Отношение концентраций при распределении вещества между двумя фазами есть величина постоянная при постоянной температуре. Это отношение называется коэффициентом распределения.

Так, если растворить янтарную кислоту в системе эфир + вода, то концентрации будут таковы:

Таблица 26.

Распределение янтарной кислоты в эфире с водой.

	C_a	C_b	C_a/C_b
I	0,024	0,0046	5,2
II	0,070	0,013	5,2
III	0,121	0,022	5,4

Закон распределения приложим также и к таким системам, где одна из фаз будет твердая, при том, конечно, условии, что прибавляемое вещество будет способно давать с последней твердый раствор. Так, иод распределяется между твердым и жидким бензолом, точно следуя закону распределения.

Таблица 27.

Распределение иода в бензоле.

	Жидкий C_6H_6	Твердая фаза	C_a/C_b
I	3,39%	1,279	0,377
II	2,587	0,925	0,358
III	0,945	0,317	0,336

Это еще раз подтверждает полную аналогию между жидкими и твердыми растворами.

б) Молекулярный вес вещества в обеих фазах различен.

Вышеприведенная формула будет справедлива лишь в том случае, если вещество имеет одинаковый молекулярный вес как в той, так и в другой фазе. Если вещество растворяется так, что в одном растворителе оно дает мономолекулярные частицы, а в другом имеет место ассоциация или диссоциация, то тогда работы разведения придется учитывать несколько иначе.

Пусть в одной из фаз произошла ассоциация так, что молекулярный вес стал в n раз больше. Тогда осмотическое давление должно в n раз уменьшиться, ибо число частиц будет в n раз меньше. Чтобы можно было сравнивать обе работы разведения, придется вторую работу умножить на n :

$$RT \ln \frac{V_{a1}}{V_{a2}} = nRT \ln \frac{V_{b1}}{V_{b2}}.$$

После сокращения и подстановок получим:

$$\frac{C_{a2}}{C_{a1}} = \frac{C_{b2}^n}{C_{b1}^n}, \quad \text{т.-е.} \quad \frac{C_{a1}}{C_{b1}^n} = \frac{C_{a2}}{C_{b2}^n} = \text{const.}$$

Т. о., если результаты анализов не подходят под первую формулу, то их подставляют в только что полученную и отсюда полу-

чают возможность судить о степени ассоциации или диссоциации растворенного вещества.

Так, бензойная кислота, распределяясь между бензолом и водой, дает следующие концентрации:

Таблица 28.

Распределение бензойной кислоты между бензолом и водой.

	C_a	C_b	C_a/C_b	$\frac{C_a^2}{C_b}$
I	0,0150	0,242	0,062	0,0305
II	0,0195	0,412	0,048	0,0304
III	0,0289	0,970	0,030	0,0293

Очевидно в бензоле бензойная кислота имеет удвоенный молекулярный вес.

§ 111. Закон Хенри (1803).

Закон распределения будет приложим также и к таким системам, где одной из фаз будет вакуум, а распределяемое вещество будет газообразно. Тогда система будет состоять из двух фаз и двух компонентов, однако вариантность ее будет такая же, как у трехкомпонентной.

Согласно закону распределения, концентрация газа в вакууме будет пропорциональна концентрации его в другой фазе—жидкой или твердой. Так как первая концентрация пропорциональна давлению, то очевидно и вторая также будет зависеть от давления, т.е.

$$C_a = kp,$$

где C_a —концентрация газа в конденсированной фазе, p —давление над системой и k —коэффициент пропорциональности.

Это и есть закон Хенри (Henry).

Растворимость газа в конденсированной фазе пропорциональна давлению.

Если газ при растворении диссоциирует или ассоциирует, то здесь также появится показатель степени как и у трехкомпонентных систем. Так, водород, растворяясь в металлическом Pd, диссоциирует на атомы.

Таблица 29.

Растворение водорода в палладие.

	Объем Pd заключающий 2 mgrH ₂	pV	$v \sqrt{p}$
26,2	3,084	80,8	15,8
82,8	1,827	151,3	16,6
165,4	1,299	214,8	16,6
393,7	0,771	303,5	15,3

Снова мы имеем веское подтверждение аналогии твердых и жидких растворов.

Если между растворяемым газом и растворителем имеет место глубокий химизм, то тогда конечно закон Хенри не соблюдается, ибо он управляет только простой растворимостью.

Задачи:

1. После встряхивания литра водного раствора анилина с 100 см.³ бензола мы находим в бензольном слое 0,0556 гр. анилина и в воде 0,0647 гр. Каков коэффициент распределения?

Реш.: В литре бензольного слоя будет 0,0556 · 10 = 0,556 гр. анилина.

Коэффициент распределения

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{0,0647}{0,556} = \underline{0,116}.$$

2. При 25° коэффициент распределения брома между водой и CCl₄ равен 1/38. Парциальное давление брома над 0,05 молярным раствором его в воде равно 50 мм. Один литр такого раствора взбалтывается с 50 см.³ CCl₄. Каково парциальное давление брома над раствором в CCl₄?

Реш.: Концентрация брома в CCl₄ определяется следующим образом. Если после взбалтывания концентрация брома в воде стала x -молярная, то перешло в CCl₄ всего $(0,05 - x)$ молей. Они приходятся на 50 см.³ На литр их будет

$$\frac{(0,05 - x) \cdot 1000}{50} = 200(0,05 - x).$$

Тогда

$$\frac{x}{200(0,05 - x)} = \frac{1}{38}. \text{ Откуда } x = 0,042.$$

И концентрация в CCl₄ = $200(0,05 - 0,042) = 1,6$.

Парциальное давление над фазой CCl₄ будет такое же, как и над водой. Согласно закону Хенри $C_a = k p$, т.-е. $0,05 = k \cdot 50$. В новом равновесии $0,042 = k \cdot y$.

Откуда

$$y = \frac{0,042 \cdot 50}{0,05} = \underline{42 \text{ мм.}}$$

3. Растворимость иода в CCl₄ равна 30,33 гр. на литр и в воде 0,00132 моля на литр. Один литр, содержащий 25 гр. иода, взбалтывается с тремя литрами воды. Сколько иода перешло в воду?

Реш.: 30,33 гр. иода составляют $\frac{30,33}{254} = 0,1194$ моля. Тогда коэффициент распределения равен

$$\frac{C_{\text{CCl}_4}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,1194}{0,00132} = 90,4.$$

Если x граммов иода осталось в CCl₄, то перешло в воду $(25 - x)$ гр. Они растворяются в трех литрах. На один литр придется

$$\frac{25 - x}{3} \text{ грамм.}$$

Тогда

$$\frac{x \cdot 3}{25 - x} = 90.4; \text{ откуда } x = 24,2 \text{ гр.}$$

На литр перешло $25 - 24,2 = 0,8$. На три литра $0,8 \cdot 3 = 2,4$ грамма.

4. При 16°C и одной атмосфере вода растворяет 0,985 ее объема CO_2 , если объем последней считать при 0°C . Сколько граммов CO_2 растворится в литре воды при давлении в 5 атмосфер?

Реш.: При давлении в одну атмосферу растворится 985 см.³ при 0°C . При пяти атмосферах растворится $985 \cdot 5 = 4925$ см.³.
Т.-е.

$$\frac{4925 \cdot 273.44}{289.22400} = \underline{9,13 \text{ гр.}}$$

5. Сколько граммов CO_2 растворится в литре воды при 20°C , если над водой находится воздух с содержанием 0,03% CO_2 ?

Реш.: Чистая CO_2 растворяется в количестве 985 см.³ при 1 атм. Если CO_2 в воздухе 0,03%, то ее парциальное давление равно $\frac{3}{100}$ атмосфер. Тогда растворится при 0°C

$$\frac{985.3}{100} = 29,55 \text{ см.}^3, \text{ т.-е. } \frac{29,55 \cdot 44}{22400} =$$

$$= 0,005804 \text{ гр.}$$

И при 20°C : $\frac{0,005804 \cdot 273}{293} = \underline{0,005407 \text{ гр.}}$

6. Кислород растворяется в расплавленном серебре при давлениях в 1203, 760, 488 мм. в количествах 26,91; 21,01; 17,02 см.³ O_2 при Ntp соответственно. Каков молекулярный вес растворенного кислорода?

Реш.: Согласно закону распределения отношение концентраций в обеих фазах должно быть постоянным. В данном случае постоянным будет отношение корней квадратных из давлений к количеству см.³.

$$\frac{\sqrt{1203}}{26,91} = 1,289; \quad \frac{\sqrt{760}}{21,01} = 1,312; \quad \frac{\sqrt{488}}{17,02} = 1,298.$$

Т.-е. $k = \frac{C_1^{1/2}}{C_2}$, что говорит за то, что кислород в растворе одноатомен.

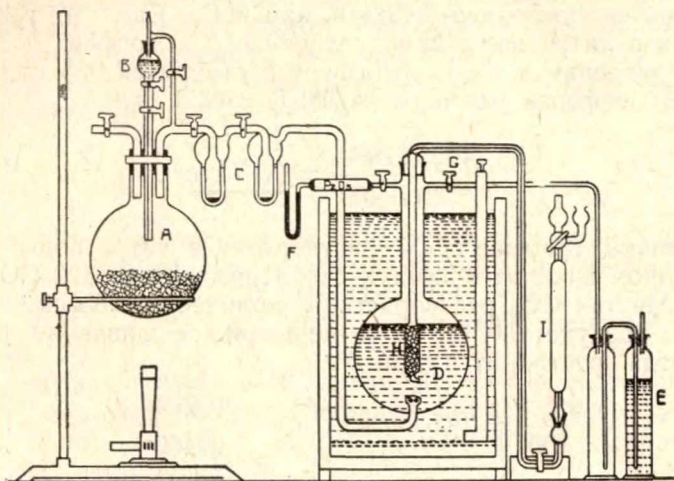
§ 112. Определение растворимости газов.

1. В жидкостях.

При определении растворимости газов производят анализ раствора газа в жидкости или же измеряют объем растворившегося газа. По первому методу работает прибор Мак-Эмиса (Mac-Amis. 1925) (чертеж 90).

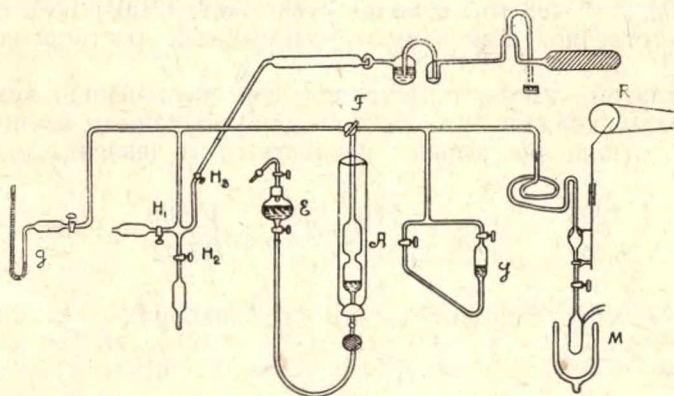
В эвакуированной колбе А находится селенид алюминия, который при приливании тщательно прокипяченной—для удаления растворенных газов—воды из воронки В выделяет H_2Se .

Газ проходит через промывалки С с водой и поступает в поглотитель D, находящийся в термостате. Избыток его поглощается NaOH в склянках Е. После 6-ти часового пропускания измеряют давление газа над водой барометром F и через фильтр H отбирают пробу в бюретку I. Проба анализируется обычным методом.



Черт. 90. Установка Мак-Эмиса.

По второму методу определяется растворимость CO_2 в различных жидкостях.



Чертеж 91. Установка Штерна для определения растворимости CO_2 .

Установка состоит из бюретки А с делениями до 0,1 см. с припаянными снизу двумя шарами ~ 50 см.³. Бюретка помещена в муфту с перемешиваемой водой, температура которой измеряется термометром до 0,1°С.

В бюретку подается ртуть из сосуда Е—как его подниманием и опусканием, так и впуском воздуха и его откачкой над поверхностью ртути. Кран F сообщает бюретку с обычным манометром g и с трубкой, снабженной тремя кранами H_1 , H_2 и H_3 . Кран H_1 ведет к насосу,

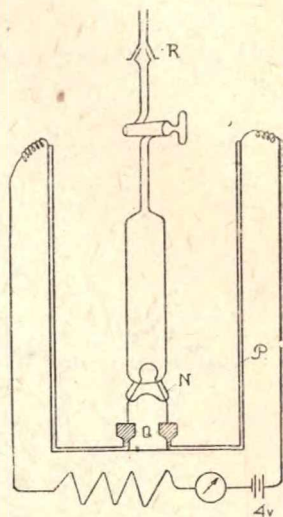
H_2 —к Киппу с CO_2 и H_3 —к прибору, дающему чистую CO_2 нагреванием $NaHCO_3$.

Справа от F находится ртутный манометр L и сосуд для растворителя M, соединенный с прибором спиральной трубкой, чтобы можно было M сильно взбалтывать эксцентриком R.

Сосуд N наполняется растворителем (10—15 см.³) и через впаянную у его дна платиновую проволоку пропускают ток $\frac{1}{2}$ ампера и 4 вольта в течение $\frac{1}{2}$ часа. Жидкость бурно кипит, при чем удаляется весь растворенный в ней воздух. Ее оставляют 1—2 см.³ и за сим помещают сосуд в установку.

Дьюар вокруг него содержит холодильную смесь, температура которой проверяется термоэлементом из пяти Cu-константан спаев.

Теперь промывают несколько раз всю установку сухой CO_2 из Киппа через кран H_2 и эвакуируют через H_1 до 0.1 мм. За сим дают CO_2 из бикарбоната в пипетку A и отмечают давление и температуру. Открывают кран сосуда M, при чем CO_2 растворяется в жидкости, и давление падает. Поднимая сосуд E, его снова доводят до прежнего значения впрямь до наступления равновесия и контролируют манометром L достижение прежнего давления.



Чертеж 92. Удаление растворенного воздуха из жидкостей.

Делают серии определений при разных давлениях и с разными растворителями (C_2H_5OH , CH_3OH , $(CH_3)_2CO$, этил и метилацетат).

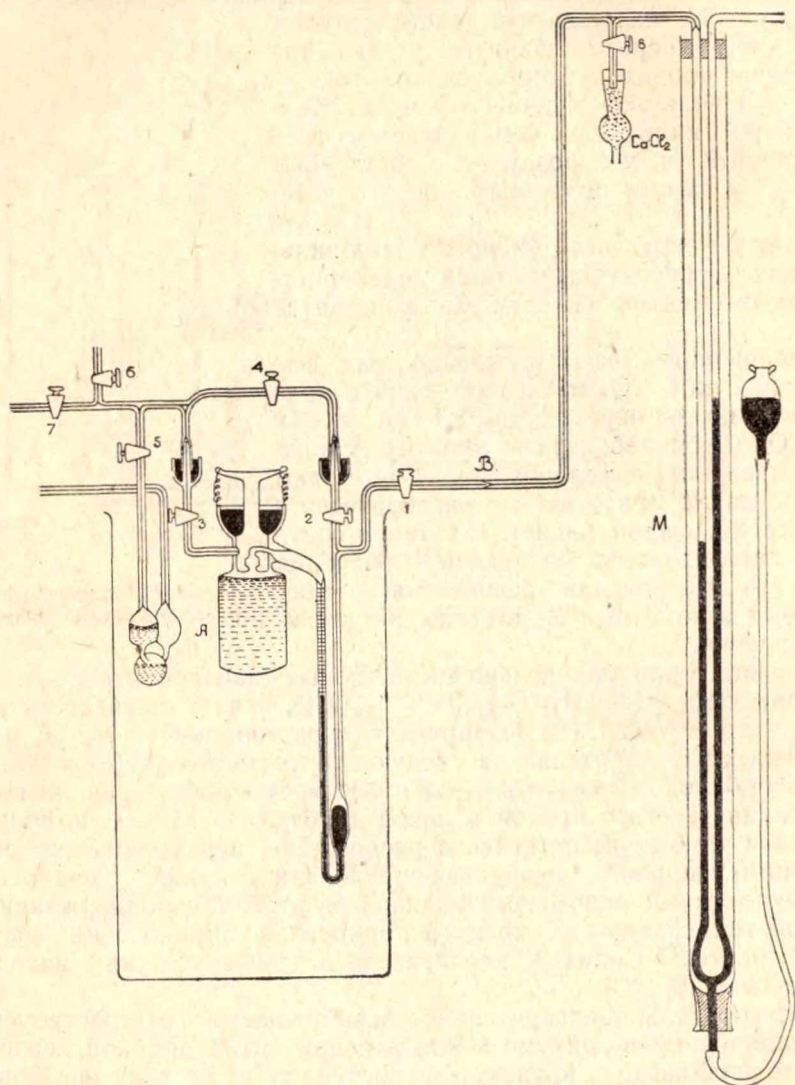
Друкер и Молес (1911) определяют растворимость N_2 , H_2 и др. в различных растворителях на следующей установке (чертеж 93).

Абсорбционный сосуд A (~28 см.³) имеет пробку-кран, позволяющую соединять его с правой и левой трубками в любых комбинациях. Правая трубка имеет вначале расширение, переходящее в калиброванный капилляр, оканчивающийся внизу также расширением. M—обыкновенный манометр с водяной муфтой для поддержания постоянной температуры. К крану 5 прикреплен либиховский шариковый поглотитель. Сосуд A, поглотитель и трубка с ртутью находятся в термостате (0.1°C).

Растворитель предварительно освобождается от растворенных газов кипячением в вакууме в колбе с притертой пробкой, снабженной холодильником с краном. Газ поступает в систему из бюретки Хемпеля через капилляр шарикового поглотителя, растворитель—через кран 6.

Перед экспериментом весь прибор тщательно сушится и эвакуируется до 0.1 мм. После чего колба соединяется с краном 6, и при всех закрытых кранах открывают краны 6 и 5 и слегка кран вверху холодильника. Тогда часть жидкости входит в шариковый поглотитель. Здесь входящий газ насыщается парами растворителя. 5 закрывают и, открывая 3, наполняют сосуд A растворителем. Закрывают все краны и сообщают A с измерительной трубкой. Открывают 4, 2, 1 и, подавая сухой воздух через 8, вытесняют жидкость из трубок ваку-

умом через 6. Теперь разнимают прибор в В и набирают в измерительную трубку необходимое количество ртути. Снова все эвакуируют. Открывая кран 5, наполняют систему газом и промывают ее им. Пос-



Чертеж 93. Аппарат Друкера для определения растворимости газов в жидкостях.

ле этого эвакуируют через 7 несколько раз. Поворачивая пробку, отделяют сосуд А от измерительной трубки и, открыв 1 и 8, дают в правое колено атмосферное давление. Делают отсчеты давления и положения ртути в измерительной трубке.

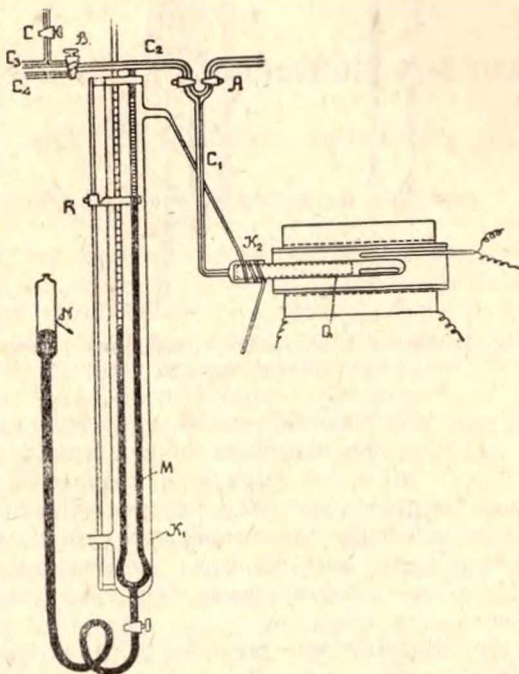
Теперь, поворачивая пробку, впускают часть газа из измерительной трубки в сосуд А, снова его сепарируют и растворяют газ взбал-

тиванием всей установки, или же в сосуд А заранее помещают платинированную железную мешалку, которую приводят в движение электромагнитом снаружи. Газ впускают несколько раз порциями до наступления равновесия, после чего отсчитывают поглощенный объем.

Манометр М служит для определения растворимости под различными давлениями.

2. В металлах.

Простейшим прибором является установка Зивертса (Sieverts. 1911).



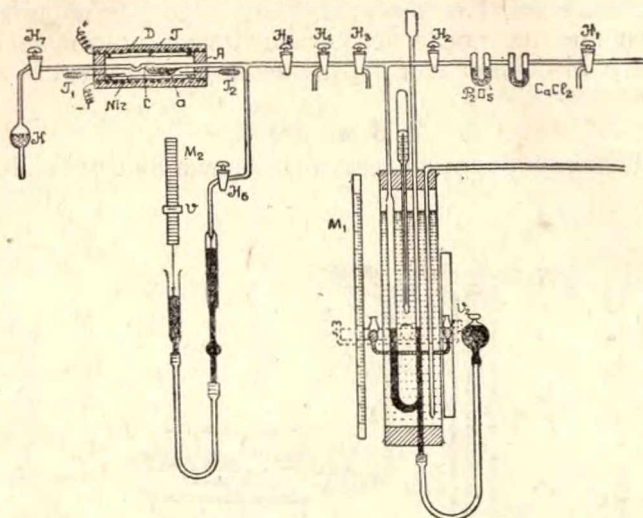
Чертеж 94. Прибор Зивертса для определения растворимости газов в металлах.

Исследуемый металл помещается в кварцевой или же фарфоровой трубке Q, соединяемой капилляром C₁ через кран А с капилляром C₂ или с насосом. Кран В соединяет прибор с атмосферой или же с исследуемым газом. Бюретка М с делениями до 0,1 см. служит для измерения объемов. Она окружена муфтой, через которую протекает вода определенной температуры. Из этой муфты вода поступает в холодильник К₂ для охлаждения шлифа. Трубка Q находится в электрической печи и окружена платиной ради равномерности нагрева.

Перед началом эксперимента наполняют приводящие трубки левее В исследуемым газом, пропуская его из газометра при открытом кране С и закрытом В. Потом открывают В и при закрытых С и А набирают в бюретку газ. Промывают ее 5—6 раз, эвакуируют Q через А и промывают ее также несколько раз. Окончательно набирают газ в бюретку и эвакуируют колбу.

Теперь определяют, сколько азота поместится в трубке Q при температуре опыта. Тогда растворяющегося газа, напр. Н₂, поместится больше. Разница объемов дает количество растворившегося газа.

Растворимость и частью адсорбция водорода никкелем весьма точно промерена О. Шмидтом (O. Schmidt. 1925).



Чертеж 95. Установка Шмидта для определения растворимости водорода в никкеле.

Трубочка С заполняется окисью никкеля, полученной прокаливанием карбоната, и после ее восстановления никкель перемещается в часть а, после чего она припаивается к кранам H_5 и H_7 . Операция имеет своей целью уменьшение вредного пространства в трубке.

Последняя помещается в электрическую печь в никкелевую трубку Ni для равномерности нагрева. Под печью помещен манометр, между кранами H_3 и H_2 — измерительная бюретка. v_2 — приспособление для лучшего отсчета.

Так как прибор состоит из двух частей, находящихся при разных температурах, то, для правильного учета объемов, необходимо точно знать объем нагреваемой части. Измерить обычными методами его нельзя, ибо часть его заполнена порошком никкеля. Для измерения эвакуируют бюретку и краны и наполняют их азотом. Закрывают H_2 , открывают H_3 и H_4 и через H_5 вводят порцию азота, отмечая давление и температуры. Отсюда вычисляют объем трубка + манометр + соединительные трубки. Для определения объема трубки вводят порцию азота и нагревают ее до новой температуры. Тогда объем вычисляется из повышения давления. После этого эвакуируют все при $400^\circ C$ и начинают промеры с водородом.

Физико-химический анализ.

Системы из двух компонентов.

§ 113. Термический анализ.

Если взять два какие либо вещества, смешать их друг с другом в определенных пропорциях, и смесь нагреть до высокой температуры, то в громадном большинстве случаев образуется совершенно однородная жидкость, представляющая из себя сплав или вообще раствор одного компонента в другом. Некоторые системы дадут два жидких слоя взаимно-насыщенных растворов, и только немногие будут совершенно нерастворимы друг в друге ни при каких условиях. Конечно, это относится лишь к таким веществам, которые не разлагаются до температуры плавления.

Если такой раствор или сплав подвергнуть теперь охлаждению, то при некоторой температуре он начинает кристаллизоваться, ибо растворимость веществ с понижением температуры уменьшается. Природа и количество выпадающего вещества обуславливаются природой и количественными соотношениями компонентов в растворе. Как и при всякой кристаллизации, здесь будет выделяться скрытая теплота кристаллизации, которая будет оказывать влияние на скорость охлаждения сплава.

В некоторых случаях охлаждение может совершенно прекратить, и температура смеси в течение некоторого времени будет оставаться постоянной с тем, чтобы потом снова начать падать.

Т. о., беря определенный раствор и подвергая его охлаждению, мы будем получать неравномерное падение температуры в зависимости от происходящих в сплаве явлений. Если наносить на оси ординат температуру и на оси абсцисс время, то будут получаться кривые, иллюстрирующие процесс охлаждения. Вид этих кривых будет в высокой степени характерен как для данных двух индивидуумов, так и для их концентрации в смеси. Построив ряд таких кривых для нескольких концентраций, мы можем путем интерполирования получить кривую и для любой концентрации.

Если мы возьмем теперь смесь неизвестной нам концентрации и проследим процесс охлаждения этой смеси, то, сравнивая полученную нами кривую с уже имеющимися, мы можем сказать, каковы были концентрации компонентов в смеси.

Построение такого рода кривых является весьма мощным методом физико-химии и носит название термического анализа. По-

лучаемые серии кривых для одной пары компонентов объединяются обычно в одну схему, которая наз. термической диаграммой равновесия.

Изучение таких диаграмм равновесия дает возможность:

1. Обнаружить нестойкие химические соединения, напр. интерметаллические соединения, т.-е. соединения металлов друг с другом; гидраты и сольваты, т.-е. соединения растворенного вещества с растворителем; молекулярные соединения, т.-е. соединения как неорганических, так и органических веществ друг с другом.

2. Узнавать состав данной смеси без обычного аналитического разделения составных частей друг от друга.

3. Сделать заключение о той или иной степени технической пригодности продукта, ибо экстремумам кривых диаграммы соответствуют обычно экстремумы тех или иных полезных свойств.

С этой точки зрения исследовано громадное количество пар самых разнообразных соединений: металлов, окислов, сульфидов, солей, органических веществ и пр.

Термический анализ играет также большую роль не только сам по себе, но и как метод исследования в самом широком смысле слова. Так, в технике часто вместо чистых веществ берут в качестве компонентов различные технические продукты, как-то: цемент, слюду, асбест и др. Интерполируя потом результаты исследования свойств как термических, так и механических, электрических и проч., получают весьма важные технические указания.

§ 114. Методика термического анализа.

При наблюдении кривых охлаждения у систем, состоящих из органических веществ, последние помещаются обычно в стеклянные пробирки, снабженные мешалкой. Система нагревается в бане с подходящей высокой температурой и предоставляется самой себе или же помещается в холодильную смесь. Температура определяется по ртутному термометру с точностью до 0.1°, время измеряется секундомером.

Системы, состоящие из сплавленных солей, исследуются в фарфоровых пробирках. Температура измеряется термопарой. Силикатные системы исследуют в платиновых тиглях также с термопарой.

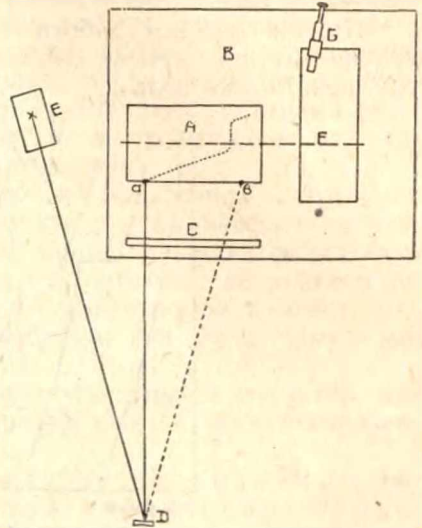
Для металлических сплавов берут кварцевые, фарфоровые, магниевые, графитовые пробирки или тигли. Нагревание производится в специальных газовых или же электрических печах. Последние нагреваются: платиновыми спиралями; прохождением тока через особую массу „криптоль“, состоящую из зерненого ретортного угля и заполняющую печь; или же ток непосредственно пускается в трубку из кокса, представляющую из себя в то же время рабочее пространство. Металлический сплав защищается от воздействия воздуха атмосферой азота, поверхностной пленкой из сплава тех или иных солей, или же в печи поддерживается вакуум.

Так как отсчитывание температуры и времени отнимает много внимания у экспериментатора, то часто пользуются автоматическими регистрирующими приборами. В установке Н. Курнакова (1904) (чертеж 96) ток от термоэлемента поступает в зеркальный гальванометр D, зеркало которого отбрасывает на светочувствительную бумагу барабана

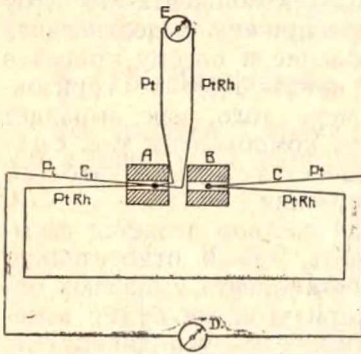
А свет от лампочки Е. F — часовой механизм, вращающий барабан. При охлаждении системы зеркало поворачивается на угол aDb и вычерчивает на вращающемся барабане кривую охлаждения.

В случае весьма малых тепловых эффектов (напр. при аллотропических превращениях) применяется дифференциальный метод Робертса-Аустена (чертеж 97).

Два тела А и В, имеющих совершенно одинаковый объем, состоящие из одинаковых поверхностей, теплоемкость и теплопроводность, нагреваются до некоторой температуры и подвергаются охлаждению. Их температура измеряется термпарой с гальванометром Е. Кроме того, в каждом куске помещено по одинаковой термпаре, при чем эти термпары замкнуты друг на друга через гальванометр D. Если при охлаждении в одном из кусков появляется некоторый весьма малый тепловой эффект, то этот кусок будет отставать в охлаждении, и это вызовет ток в гальванометре D. Обычно приготовить два вполне одинаковых куска невозможно, и посему гальванометр всегда показывает некоторое отклонение. Однако в момент аллотропического превращения это отклонение дает сильный скачок, по которому и судят о температуре превращения.



Чертеж 96. Прибор Курнакова.



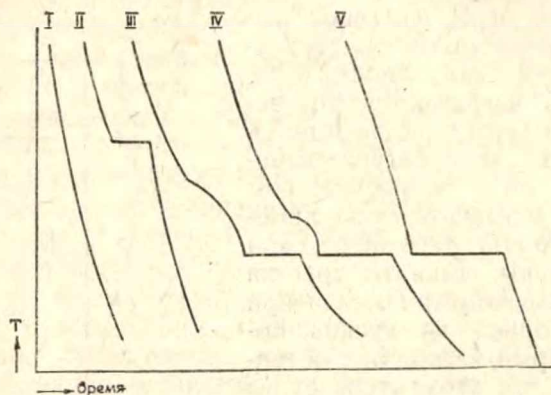
Чертеж 97. Метод Робертса-Аустена.

§ 115. Кривые охлаждения.

Если мы нагреем какую-либо жидкость, напр. ртуть, до высокой температуры и потом дадим ей охлаждаться, то температура будет равномерно понижаться согласно закону охлаждения Ньютона и на диаграмме Т, время—мы получим равномерную кривую I (черт. 98). Кривая будет иметь такой вид только в том случае, если при охлаждении жидкость не превратится в твердое состояние. Если данная жидкость начнет кристаллизироваться, то будет выделяться скрытая теплота кристаллизации, и посему охлаждение на некоторое время прекратится. С момента начала кристаллизации температура сделается постоянной до тех пор, пока вся жидкость не затвердеет, после чего охлаждение будет продолжаться по тому же закону Ньютона. Кривая охлаждения будет иметь вид II, при чем температура горизонтальной линии будет температурой плавления данного вещества. Линия температурной остановки будет горизонтальна, ибо состав жидкой фазы, из которой происходит выпадение, не меняется, и посему выпадение первых порций должно пойти при тех же условиях, что и последних.

Постоянство температуры в данном случае вытекает также и из правила фаз, ибо здесь имеется один компонент и две фазы в равновесии—жидкая и твердая. Число степеней свободы будет $f = 2 - 2 + 1 = 1$.

Но, так как вся работа ведется при постоянном атмосферном давлении, то эта степень свободы и идет на давление. Т. о. температуру менять уже нельзя.



Чертеж 98. Кривые охлаждения.

Если система состоит из двух компонентов, то на диаграмме появляются новые по своему характеру отрезки. Когда при охлаждении такой системы будет достигнута температура, при которой раствор становится насыщенным относительно одного компонента, то этот компонент начинает выпадать в твердом виде, при чем выделяющаяся скрытая теплота несколько замедляет охлаждение, и посему кривая в этом месте дает излом (кривая III). Дальше кривая идет не горизонтально, а постепенно понижаясь, ибо, по мере того, как выпадает один компонент, раствор обогащается другим компонентом т. е. состав жидкой фазы непрерывно изменяется, а это по закону Рауля понижает температуру ее замерзания.

Наконец наступает такой момент, когда раствор делается насыщенным как относительно одного компонента, так и относительно другого, в силу чего при охлаждении оба компонента выпадают одновременно. Так как состав жидкой фазы при этом не будет изменяться, то смесь будет застывать подобно химическому индивидууму, т. е. кривая охлаждения даст горизонтальный участок. Длина этого горизонтального участка пропорциональна количеству еще не затвердевшего вещества. После того как все затвердеет, кривая резко опускается вниз.

Если мы возьмем теперь смесь, содержащую второй компонент в несколько большем количестве, то момент начала выпадения твердой фазы наступит позже, чем прежде, момент же начала одновременного выпадения обоих компонентов—раньше, чем прежде. Количество смеси, затвердевающей как химический индивидуум, будет больше, и посему горизонтальный участок будет длиннее (кривая IV).

Наконец, прибавляя еще второго компонента, мы дойдем до таких концентраций, когда раствор в момент начала затвердевания будет насыщен относительно обоих компонентов. При его охлаждении

будет выпадать сразу смесь обоих веществ, и кривая будет носить тот же характер, что и у химически-чистого вещества формы II. Горизонтальный участок будет наиболее длинный, ибо вся система затвердевает только здесь. Так как эта температура лежит ниже других моментов начала кристаллизации и так как при нагревании вполне охладившихся систем конечно все явления вполне повторятся, но только в обратном порядке, то смесь данного состава будет плавиться при наиболее низкой температуре по сравнению с системами иных концентраций. Такая смесь называется эвтектической или эвтектикой (с греческого—хорошо построенный).

Т. о. термические явления при охлаждении и при нагревании эвтектических смесей протекают так же, как и у химических индивидуумов, несмотря на то, что последний представляет из себя совершенно однородную систему, в то время как эвтектика есть конгломерат, составные части которого видны под микроскопом и могут быть отделены друг от друга или растворителями, или даже чисто механически.

Время, в течение которого выпадает эвтектика, называется эвтектическим временем. Оно характеризуется длиной горизонтального участка кривой охлаждения.

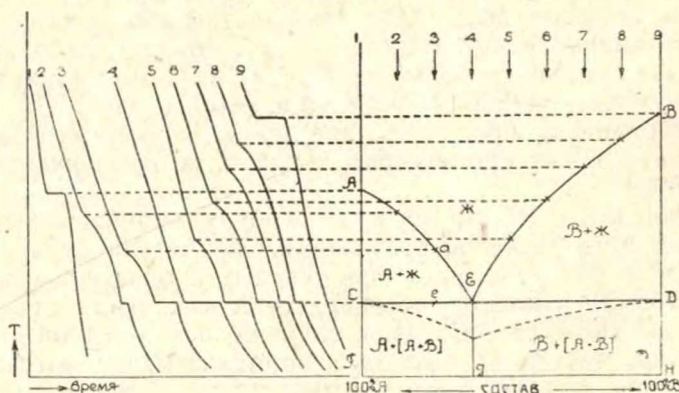
Эвтектика есть конгломерат из нескольких компонентов, имеющий определенную характерную структуру и дающий при температуре своего плавления раствор, насыщенный относительно всех компонентов, входящих в его состав.

Эвтектика у систем соль + вода называется криогидратом.

Если мы будем теперь к чистому второму компоненту прибавлять первый, то получим такую же серию кривых, последней из которых будет кривая охлаждения эвтектики.

§ 116. Диаграмма равновесия с одной эвтектикой.

Все графики Т, время - для данной системы могут быть объединены в одной диаграмме равновесия. На оси ординат откладывается



Чертеж 99. Диаграмма равновесия с одной эвтектикой.

температура, на абсциссе—состав. На левой оси ординат, соответствующей чистому компоненту А, отмечается температура его плавления. Потом к нему прибавляют некоторое количество компонента В и ис-

следуют охлаждение системы. Момент начала выпадения компонента А и, следовательно, появления порога в кривой охлаждения отмечается крестиком на ординате, соответствующей данной концентрации (2).

Раствор, содержащий 25% В и 75% А, даст начало выпадения компонента А в точке а и вымерзание эвтектики в точке е и, наконец, при 37,5% В будет сразу вымерзать эвтектика. Конечно, взятые здесь цифры произвольны и они будут различными у разных систем. Часто случается, что эвтектическая точка лежит не около середины диаграммы, а на краю и иногда так близко к ординате, что ее очень трудно бывает установить.

Прямая CD называется эвтектической горизонталью. Кривая АЕВ называется линией ликвидуса (с латинского — жидкий) и прямая CD линией солидуса (с латинского — твердый), ибо ниже ее находятся лишь твердые фазы.

Значение площадей.

Выше АЕВ — жидкая фаза.

АСЕ — кристаллы А + жидкость.

BED — кристаллы В +

СЕGF — кристаллы А + эвтектика (А + В).

EDHG — кристаллы В + эвтектика (А + В).

Значение линий.

АЕ — начало выпадения компонента А.

ВЕ — " " " В.

СЕ — начало вымерзания эвтектики.

ED — тоже.

EG — линия чистой эвтектики.

Значение точек.

А — температура плавления компонента А.

В — " " " В.

Е — эвтектическая точка.

Системы, лежащие выше АЕВ, дивариантны, ибо здесь два компонента и одна жидкая фаза ($i = 2 - 1 + 2 = 3$, что при постоянном давлении даст две степени свободы), на АСЕ и BED — моновариантны, ибо состоят из двух фаз — жидкой и твердой и, наконец, на СЕGF и EDHG также моновариантны, ибо здесь две фазы — компонент А и компонент В. Эвтектика, как конгломерат, конечно, за отдельную фазу считаться не может.

На линиях АЕ и ВЕ системы также будут моновариантными. В эвтектической точке Е и по всей линии CD система будет нонвариантна, ибо здесь три фазы: две твердых и одна жидкая.

На диаграмму наносятся обычно еще т. наз. эвтектические времена, что является собственно совмещением в данной диаграмме двух диаграмм, имеющих различные координаты. От эвтектической горизонтали вниз откладывается время, на самой же горизонтали — состав. Эвтектическим временем данной системы наз. время вымерзания эвтектики, т. е. собственно длина горизонтального участка кривой охлаждения. Эти участки откладываются вниз от эвтектической горизонтали, и концы их соединяются пунктирной линией.

§ 117. Образование химического соединения.

Если два данных компонента могут образовать между собой какое-либо химическое соединение, то вид диаграммы резко меняется. Как только мы к компоненту А прибавим немного компонента В, он сейчас же вступит в реакцию и даст химическое соединение, напр., АВ. Тогда система будет состоять из двух компонентов: А находящегося в избытке и АВ. Так как между А и АВ не может быть никакого химизма, то для этих двух веществ мы и получим такую же диаграмму, как только что разобранный.

Прибавляя с другой стороны к В небольшое количество А, мы и там получим систему из двух компонентов: избытка В и химического соединения АВ.

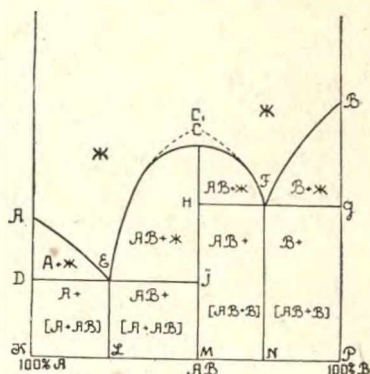
Соединяя теперь эти две диаграммы осями, на которых откладывалась температура плавления чистого АВ, мы получим полную диаграмму для компонентов А и В.

Т. о. здесь кривая ликвидуса дает максимум в точке С, при чем этот максимум соответствует такому составу, при котором оба компонента нацело вступают в реакцию. Отсюда мы можем вычислить формулу образующегося химического соединения.

Максимум, даваемый кривой ликвидуса, обычно не острый, что обуславливается тем, что молекулярные соединения при плавлении несколько разлагаются по уравнению $AB \rightleftharpoons A + B$. На-

личие в плаве чистых А и В несколько понижает температуру плавления АВ и переносит ее из точки C_1 в С. Отсюда кривая идет вначале некоторое время горизонтально, ибо прибавление какого-либо компонента только сдвигает равновесие несколько влево, при чем большая часть прибавленного, согласно закону действующих масс, вступает в реакцию и т. о. мало влияет на температуру плавления АВ. И только при прибавлении дальнейших количеств кривая начинает понижаться, ибо компонента А в плаве становится недостаточно для связывания В. По степени закругления кривой можно даже судить о степени диссоциации АВ при плавлении.

Точка плавления химического соединения может лежать выше точки плавления чистого компонента, т. е. так, как изображено на диаграмме, или же ниже ее. Первый случай бывает тогда, когда молекулярное соединение образуется с большим выделением тепла.



Чертеж 100.

Значение площадей.

ADE—компонент А + жидкость.

CEJ—соединение АВ + жидкость.

CFH—тоже.

BFG—компонент В + жидкость.

DELK—компонент А + эвтектика (А + АВ).

EJML—соединение $AB + \text{эвтектика } (A + AB)$.
 HFNM—соединение $AB + \text{эвтектика } (B + AB)$.
 FGPN—компонент $B + \text{эвтектика } (B + AB)$.

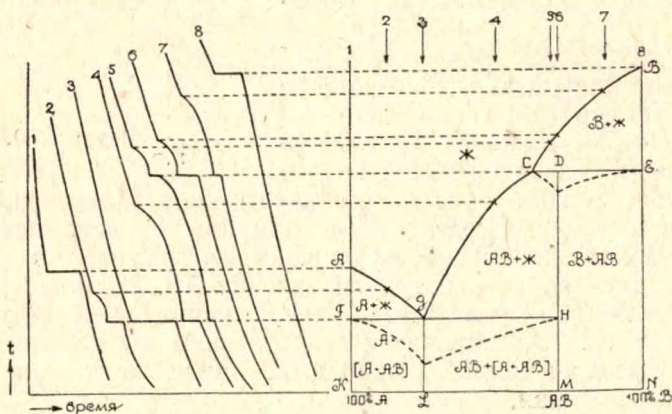
Значение линий.

AE—начало выпадения чистого A.
 ECF— " " химического соединения.
 BF— " " чистого B.
 DJ—эвтектическая горизонталь для эвтектики $(A + AB)$.
 HG—тоже для эвтектики $(B + AB)$.
 EL—чистая эвтектика $(A + AB)$.
 CM—чистое химическое соединение AB.
 FN—чистая эвтектика $(B + AB)$.

Точка С наз. дистектической точкой (с греческого—плохо построенный).

§ 118. Скрытый максимум.

Некоторые молекулярные соединения бывают столь неустойчивы, что разлагаются на компоненты при температурах значительно низших, чем температура их плавления. В таком случае кривая ликвидуса не имеет максимума, а дает в некоторой точке перегиб. Температура точки перегиба будет как раз той температурой, при которой химическое соединение разлагается. Состав соединения в таком случае соответствует составу прямой DM.



Чертеж 101. Скрытый максимум.

В точке С будут присутствовать три фазы: две твердых—компонент В и соединение АВ—и жидкая. Порог на кривой BG, вызванный точкой С, будет более или менее резко выражен в зависимости от растворимости В и АВ в жидкой фазе: он будет тем глубже, чем больше разница в растворимости В и АВ. Если эти растворимости мало отличаются друг от друга, то перегиб кривой на диаграмме будет незаметен, и наличие в данном случае химического соединения может быть обнаружено только полной проработкой всей правой части: состав химического соединения устанавливается по исчезновению

эвтектических времен в точке Н и по максимуму остановки в точке D (процесс 6).

Значение площадей.

AGF—компонент А + жидкость.
 CDHG—соединение АВ + жидкость.
 BCE—компонент В + жидкость.
 FGLK—компонент А + эвтектика (А + АВ).
 GHML—соединение АВ + эвтектика (А + АВ).
 DENM—конгломерат В + АВ.

Значение линий.

AG—начало выпадения компонента А.
 GC— " " соединения АВ.
 BC— " " компонента В.
 FH—вымерзание эвтектики (А + АВ).
 CE—температура разложения или образования АВ. Здесь выпадает АВ и растворяется В.
 GL—чистая эвтектика (А + АВ).
 DM—чистое соединение АВ.

Процессы охлаждения.

1. Система представляет из себя чистый компонент А, посему охлаждение до точки А идет по закону Ньютона, и здесь происходит затвердевание при постоянной температуре, ибо состав жидкой фазы не меняется.

2. До кривой AG жидкость охлаждается по закону Ньютона. На линии AG начинается выпадение твердого компонента А, при чем вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации охлаждение идет с замедлением. Температура падает, ибо по мере выпадения А жидкость становится все более и более насыщенной химическим соединением АВ и состав ее изменяется. На линии FG жидкость станет насыщенной как относительно компонента А, так и относительно соединения АВ. При отнятии тепла они будут выпадать одновременно в виде тонкого конгломерата—эвтектики при постоянной температуре, ибо состав жидкой фазы при выпадении не меняется. Когда все затвердеет, то дальше охлаждение пойдет по закону Ньютона без всяких термических событий.

3. До точки G—охлаждение жидкой фазы по закону Ньютона. В точке G жидкость сразу будет насыщенной обоими компонентами и затвердеет при постоянной температуре.

4. До линии CG—охлаждение по закону Ньютона. На линии CG начинает выпадать избыточное соединение АВ, при чем, в силу выделения скрытой теплоты кристаллизации АВ, охлаждение пойдет с замедлением. Жидкая фаза будет по мере выпадения АВ насыщаться компонентом А и, наконец, наступит такой момент, когда она будет насыщена относительно А и АВ. Тогда будет вымерзать эвтектика на линии GH при постоянной температуре. После полного затвердения охлаждение пойдет по закону Ньютона без всяких термических событий.

5. До линии BC жидкая фаза охлаждается по закону Ньютона. На линии BC начинается выпадение избыточного компонента В, которое при задержке охлаждения и продолжается до температуры ли-

нии СЕ. При этой температуре возможно существование химического соединения АВ, посему здесь начинается его образование и выпадение из раствора, ибо система по составу близка к составу вещества АВ.

Но раз выпадает вещество АВ, то жидкость обедняется компонентом В, ибо АВ содержит много В и мало А. Посему твердый компонент В, лежащий на дне, переходит в раствор и восстанавливает состав жидкой фазы до прежнего соотношения.

При дальнейшем отнятии тепла снова выпадает АВ из жидкой фазы прежнего состава, в силу чего все время, пока выпадает АВ и растворяется В, температура будет постоянна. Наконец, В все перейдет в раствор, и когда теперь при отнятии тепла выпадает АВ, то компенсировать убыль компонента В в растворе не чем, и посему состав жидкой фазы будет изменяться—она будет насыщаться компонентом А. Это вызовет падение температуры до линии GH, на которой будет вымерзать эвтектика снова при постоянной температуре.

Растворы, при охлаждении или испарении которых имеет место не только выпадение твердой фазы, но и переход в раствор ранее выпавшего вещества, называются инконгруэнтными (с латинского — несоответственный). Состав такого раствора не может быть выражен положительными количествами тех веществ, относительно которых он насыщен, ибо точка С не лежит между Е и D.

6. Вначале процесс охлаждения идет, аналогично пятому, до точки D. Здесь начинается образование и выпадение АВ, обеднение жидкой фазы компонентом В и переход его в раствор. По мере того, как выпадает АВ, количество жидкой фазы уменьшается, при чем уменьшается также и количество твердой фазы В. В тот момент, когда исчезнут последние капли жидкости, как раз весь компонент В будет также потреблен, так что система теперь будет состоять только из чистого твердого АВ. Посему дальнейшее охлаждение ниже точки D пойдет по закону Ньютона без всяких термических событий.

7. Здесь мы имеем большой избыток компонента В. Охлаждение до линии ВС идет по закону Ньютона, на ней и ниже ее выпадает компонент В при задержке охлаждения в силу выделения скрытой теплоты кристаллизации. Компонента В выпадает много, и посему соответствующий участок кривой охлаждения очень длинный. Когда дойдем до линии СЕ, то в системе будет много твердого В и мало жидкой фазы. Теперь начинает выпадать соединение АВ, при чем В, переходя в раствор, поддерживает постоянство жидкой фазы и, следовательно, постоянную температуру. Когда исчезнут последние капли жидкости, то в системе будет твердое соединение АВ и избыток ранее выпадавшего компонента В, ибо он весь перейти в раствор не успеет.

Образовавшийся конгломерат не есть эвтектика, ибо последняя в силу условий своего выпадения обладает совершенно своеобразной структурой, не свойственной данному конгломерату.

§ 119. Полная нерастворимость.

В таком случае диаграмма имеет весьма простой вид (черт. 102). Если к вышеплавящемуся компоненту В прибавить компонента А совершенно в нем не растворимого, то, очевидно, компонент В затвер-

деет при своей же температуре плавления. То же самое можно сказать и относительно А. Диаграмма в таком случае будет разделена на три поля: верхнее—две жидких фазы, среднее—твердый компонент В и жидкий, А и нижнее—конгломерат из твердых А и В.

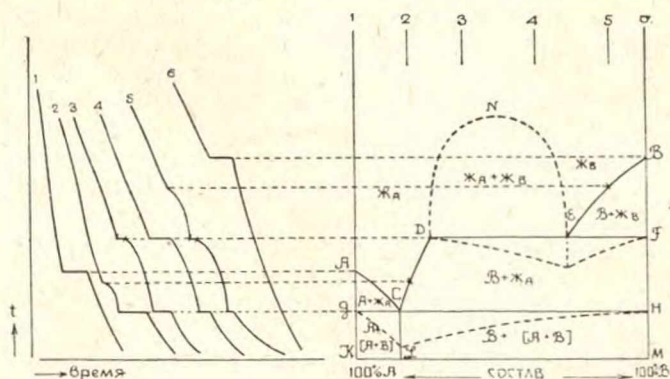
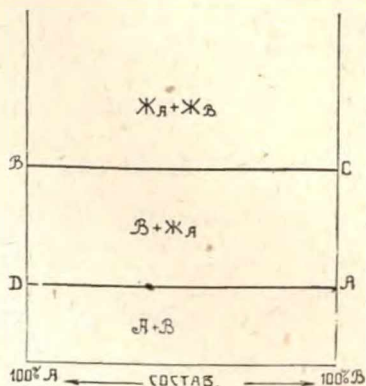
Этот конгломерат существенно отличается от эвтектики как своей структурой, так и тем, что при его нагревании сначала будет плавиться компонент А, и только после его полного расплавления температура повысится, и расплавится компонент В.

§ 120. Ограниченная растворимость в жидком виде.

Если компоненты таковы, что их жидкие плавы не при всех условиях растворимы друг в друге, то в диаграмме появляется участок DNE (черт. 103), вполне аналогичный участку M_2NM_3 диаграммы для одного компонента (черт. 67 стр. 132).

Чертёж 102. Полная нерастворимость.

Растворимость двух жидкостей друг в друге при понижении температуры (до известного предела) уменьшается. Возможен такой случай, что система станет насыщенной относительно одного компонента при



Чертеж 103. Ограниченная растворимость в жидком виде.

температуре более высокой, чем температура его плавления. Тогда он начнет выпадать из раствора в жидком виде, и в системе будут два жидких слоя, представляющих из себя взаимные насыщенные растворы компонентов друг в друге. Такие растворы наз. сопряженными.

Значение площадей.

Площадь диаграммы выше ACDNEB содержит только одну жидкую фазу. Условимся считать в данной жидкости растворителем тот компонент, которого будет больше по процентному содержанию.

Тогда жидкость левее точки D будет раствор компонента В в А (жидкость-А) и правее E—раствор компонента А в В (жидкость-В).

DNE—две насыщенных жидких фазы.

ACG—компонент А + жидкость-А.

CDFH—компонент В + жидкость-А.

BEF—компонент В + жидкость-В.

GCLK—компонент А + эвтектика (А + В).

CHML—компонент В + эвтектика (А + В).

Значение линий.

DNE—моменты начала появления в системе двух жидких фаз.

DE—выпадение компонента В и исчезновение одной из жидких фаз.

EF—выпадение компонента В с превращением жидкости В в жидкость-А.

Значение точек.

D—состав насыщенной жидкости-А при температуре F.

E—состав насыщенной жидкости-В " " "

Процессы охлаждения.

3. До кривой DNE охлаждение идет по закону Ньютона. На кривой DNE система мутнеет, и в ней появляется новая жидкая фаза, количество которой по мере охлаждения увеличивается. Так как тепловой эффект растворения жидкостей друг в друге незначителен, то образование новой фазы никак не отразится на кривой охлаждения—от закона Ньютона будет лишь незначительное отступление.

Когда температура опустится до линии DE, то здесь начнется выпадение твердого В из жидкости-В, причем количество этой фазы будет уменьшаться. Обоedнение этой фазы компонентом В будет компенсироваться доставкой компонента В из другой жидкой фазы в обмен на передаваемый ей компонент А. Так что после выпадения части В состав обеих жидких фаз будет прежний, и посему дальнейшее выпадение произойдет при той же температуре, т.е. на кривой охлаждения получим горизонтальный участок.

Температура будет стоять до тех пор, пока будут две жидких фазы—как только жидкость-В исчезнет, то начнется выпадение компонента В уже из жидкости-А. Но теперь компенсировать убыль В уже не чем, и посему состав жидкой фазы начнет изменяться и, следовательно, температура будет падать. На линии CH выпадет обычная эвтектика.

4. Здесь происходят те же явления, что и у процесса 3, только на прямой DE в системе жидкости-В будет больше, чем жидкости-А, ибо количества обеих жидких фаз обратно пропорциональны отрезкам горизонтальной хорды. В силу этого выпадение В после исчезновения жидкости-В будет продолжаться дольше.

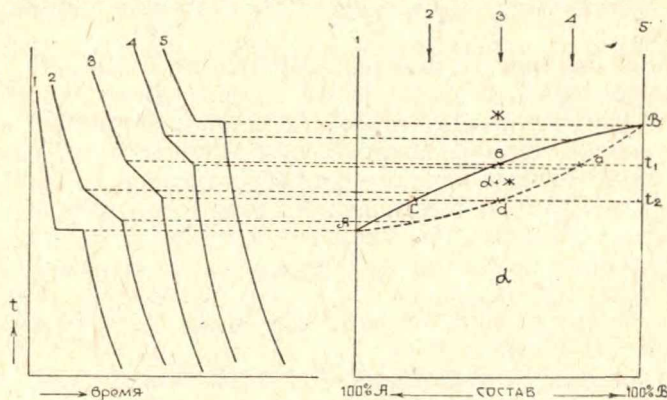
5. До линии BE охлаждение идет по закону Ньютона. На линии BE начинается выпадение твердого компонента В с выделением теплоты его кристаллизации и задержкой охлаждения. Когда температура упадет до линии EF, то в это время жидкая фаза будет на-

сыщена как компонентом В, так и компонентом А. Дальнейшее выпадение компонента В вызовет ее пересыщение компонентом А, который и выделится здесь, однако, не в твердом виде, ибо температура еще высока, а в жидком.

Появляется новая жидкая фаза, представляющая из себя раствор В в А, ибо жидкий А сейчас же растворит в себе часть компонента В, взявши его из другой жидкой фазы. Теперь в системе три фазы, что при двух компонентах и постоянном давлении дает неинвариантную систему, т.е. неизменяемость состава жидких фаз и, следовательно, температурную остановку. Последняя будет иметь место до тех пор, покуда вся жидкость-В исчезнет и останется одна жидкость-А. Тогда выпадение В пойдет с изменением состава жидкости-А, которая будет концентрироваться относительно компонента А, и, следовательно, с падением температуры. На СН выпадет эвтектика.

§ 121. Неограниченная растворимость в твердом виде.

Если два компонента могут образовать твердый раствор, то при затвердевании их плава выделяется не чистый компонент, а непременно твердый раствор, при чем концентрация твердого раствора обычно не соответствует концентрации жидкого: более трудно-плавкого компонента здесь будет больше, чем в плаве.



Чертеж 104. Неограниченная растворимость в твердом виде.

Значение площадей.

Выше AbB —жидкая фаза.

$AbBdA$ —твердая фаза + жидкая.

Ниже AdB —твердая фаза.

Значение линий.

AbB —начало выпадения твердого раствора.

AdB —исчезновение последних капель жидкости.

Процессы охлаждения.

Как видно из диаграммы, здесь все процессы охлаждения по существу одинаковы, посему рассмотрим только один из них.

3. До точки *b* охлаждение идет по закону Ньютона. В точке *b* выделяется некоторое количество трудноплавкого компонента В, при чем из жидкости в него сейчас же диффундирует компонент А, так что в конечном счете на дне лежит твердый раствор А в В.

Т. о. компонент А здесь распределяется между двумя фазами— жидкой и твердой. Это распределение, понятно, идет согласно закона распределения (§ 110 стр. 176) т.-е. количества А в обеих фазах определяются температурой системы.

При выпадении твердого раствора состав его не отвечает составу жидкой фазы, в силу чего состав жидкой фазы изменяется, и посему температура падает. Следующая порция твердого раствора выпадает уже при более низкой температуре, и, следовательно, состав ее будет иной, чем у первой порции. Раз понизилась температура, то теперь первая порция уже не будет находиться в равновесии с жидкой фазой, и посему в ней начнется передиффузия до тех пор, пока А не распределится снова согласно закону распределения.

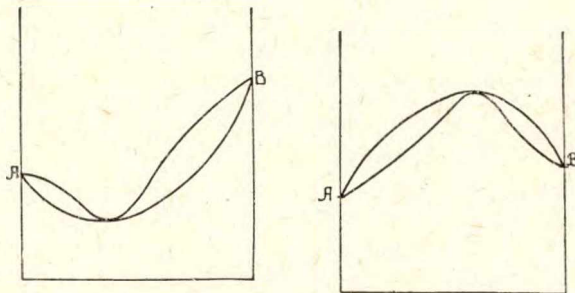
Так как все явления имеют место в весьма вязкой среде, при сравнительно низкой температуре, то эта передиффузия требует большого количества времени и в обычных условиях до конца не доходит. Кроме того порции, выпадающие позже, обволакивают ранее выпавшие, препятствуя таким образом быстрому наступлению равновесия.

В точке *d* вся система затвердеет и, при условии достаточно медленного охлаждения, будет представлять из себя однородный твердый раствор.

Последняя порция застывающей жидкости, очевидно, будет находиться в равновесии с твердой фазой состава точки *d* при температуре t_2 . Ясно, что жидкость в точке *b* будет находиться в равновесии с той твердой фазой, которая при данной температуре будет равновесна с последними каплями соответствующей жидкой фазы, т.-е. состава точки *a*. Если бы выпадающий твердый раствор был состава *b*, то и жидкость оставалась бы с тем же составом *b*. А в таком случае была бы температурная остановка, чего на самом деле не наблюдается.

Т. о. по мере охлаждения состав выпадающих твердых фаз будет изменяться по кривой *ad*. В то же время состав жидкой фазы будет изменяться по кривой *bc*.

Кривая ликвидуса в некоторых случаях может дать экстремум. Тогда диаграммы выглядят так.



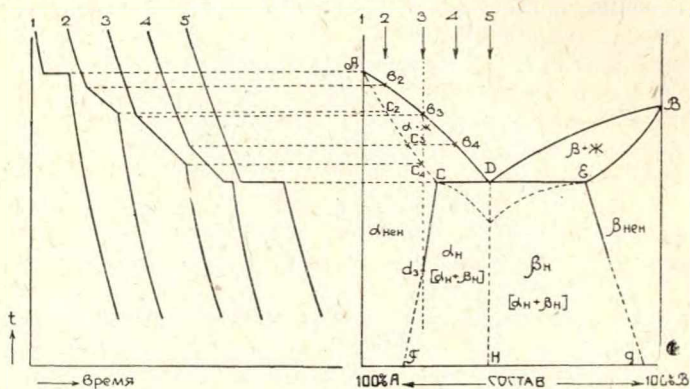
Чертеж 105. Экстремальные диаграммы твердых растворов.

В таком случае системы состава экстремальных точек дают при охлаждении твердую фазу, состав которой точно соответствует со-

ставу жидкой фазы, и охлаждение идет так, как будто здесь эвтектика или индивидуум. Возможно, что здесь имеет место химизм, природа которого, однако, совершенно не выяснена.

§ 122. Ограниченная растворимость в твердом виде.

Если система дает твердые растворы с ограниченной растворимостью, то, подобно жидким растворам, растворителем считается тот компонент, которого больше в растворе. Т. о. для двух веществ возможны две категории растворов, называющихся обычно α - и β -кристаллами. Так в изображенной диаграмме твердые растворы В в А будут α -кристаллы и А в В — β -кристаллы.



Чертеж 106. Ограниченная растворимость в твердом виде.

Значение площадей.

- ACD— α -кристаллы + жидкость.
- DBE— β -кристаллы + жидкость.
- ACF— α -кристаллы ненасыщенные.
- BEG— β -кристаллы ненасыщенные.
- CDHF— α -кристаллы насыщенные + эвтектика ($\alpha_H + \beta_H$).
- DEGH— β -кристаллы " + " ($\alpha_H + \beta_H$).

Значение линий.

- AD—начало выпадения α -кристаллов.
- AC—полное затвердевание α -кристаллов.
- BD—начало выпадения β -кристаллов.
- BE—полное затвердевание β -кристаллов.
- CF—начало распада α -кристаллов на конгломерат из насыщенных α - и β -кристаллов.
- EG—начало распада β -кристаллов на конгломерат α - и β -насыщенных кристаллов.
- CE—выпадение эвтектики из α насыщ. + β насыщ.

Значение точек.

- C—одновременное присутствие трех фаз: α -кристаллов, β -кристаллов и жидкости. Концентрация соответствует насыщенным при данной температуре α -кристаллам.
- E—тоже для β -кристаллов.
- D—эвтектическая точка, в которой одновременно выпадают насыщенные α - и β -кристаллы.

Процессы охлаждения.

2. Система состоит из большого количества компонента А с незначительной примесью В. До точки b_2 охлаждение идет по закону Ньютона. В точке b_2 начинается выпадение твердого В в А, при чем охлаждение пойдет с задержкой. Первые порции будут содержать лишь ничтожное количество В, которым твердый раствор по мере охлаждения будет обогащаться. Так как В мало, то довольно скоро все затвердеет, и ниже кривой АС никаких изменений не произойдет.

3. В точке b_3 начинается выпадение твердого раствора В в А. На кривой АС все затвердеет, и ниже охлаждение пойдет по закону Ньютона.

С дальнейшим понижением температуры растворимость В в А уменьшается, и твердый раствор становится все более и более насыщенным. Наконец, в точке d_3 раствор становится вполне насыщенным и при дальнейшем охлаждении он распадется на два раствора: насыщенных α - и β -кристаллов, т.-е. появляется новая твердая фаза. Чем дальше охлаждается система, тем хуже и хуже взаимная растворимость компонентов друг в друге, тем больше делается β -насыщенных и меньше α -насыщенных кристаллов. Охлаждение идет здесь собственно не по закону Ньютона, однако, тепловые эффекты растворимости столь ничтожны, что отступление весьма незначительно.

4. В точке b_4 начинается выпадение α -кристаллов, при чем по мере охлаждения их состав изменяется по кривой c_3C . Состав же жидкой фазы—по кривой b_4D . Так что, когда температура упадет до линии СЕ, то состав твердой фазы будет соответствовать точке С, т.-е. составу насыщенных α -кристаллов, а состав жидкой фазы—точке D, т.-е. такой жидкости, из которой может выпасть только эвтектика из α - и β -насыщенных кристаллов. Посему здесь эта эвтектика и выпадает при постоянной температуре.

Ниже СЕ охлаждение пойдет по закону Ньютона с ничтожным отступлением в силу понижения растворимости и передиффузии.

Довольно часто наблюдается независимость взаимной растворимости компонентов от температуры. Тогда прямые СF и EG идут строго вертикально.

Величина участка насыщенных растворов CEGF бывает больше или меньше в зависимости от того, плохо или хорошо растворяются компоненты друг в друге.

Если жидкая фаза, находящаяся в равновесии с двумя насыщенными твердыми растворами, содержит большее количество одного из компонентов, чем каждый из твердых растворов, то тогда точка D будет лежать левее, чем С, и вся диаграмма примет следующий вид (чертеж 107).

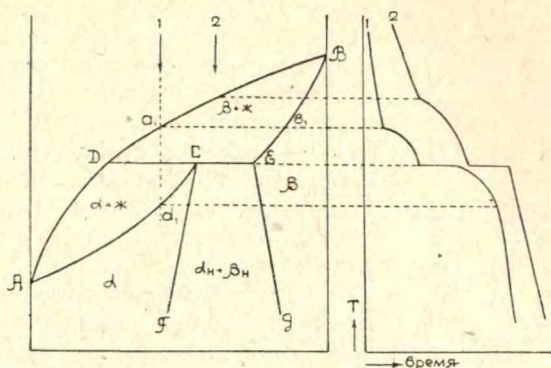
Значение площадей будет такое же, как у предыдущей диаграммы, за исключением CEGF, где будет не эвтектика, а конгломерат из α - и β -насыщенных кристаллов.

Процессы охлаждения.

1. Охлаждение до кривой BD—по закону Ньютона.

На кривой BD начинается выпадение β -ненасыщенных кристаллов, при чем их состав изменяется по кривой b_1E и состав жидкой фазы—по кривой a_1D . Когда температура упадет до CD, то система будет состоять из жидкости состава D и кристаллов состава E. Те-

перь β -кристаллы будут превращаться в α -кристаллы состава С, и так как здесь будет три фазы, то температура остановится. Когда исчезнут β -кристаллы, температура начнет падать при выделении теперь уже α -кристаллов, состав которых будет изменяться по кривой $Сd_1$.



Чертеж 107. Ограниченная растворимость в твердом виде.

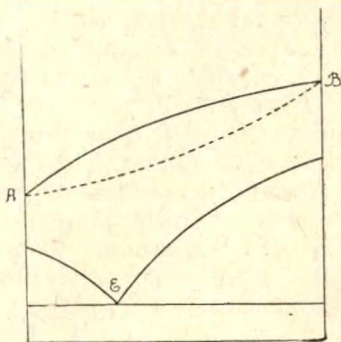
2. Здесь компонента В значительно больше, чем в прежней системе, посему когда дойдем до линии CE , то в системе будет много β -насыщенных кристаллов. При температуре CE они будут превращаться в α -кристаллы состава С, при чем жидкая фаза будет исчезать. Когда исчезнет вся жидкая фаза, то β -кристаллы еще не все превратятся в α -кристаллы, в силу чего здесь получится конгломерат из α - и β -кристаллов.

§ 123. Особые линии диаграмм.

1. Изменения в твердых растворах. Вполне затвердевшая система твердого раствора может достичь, аналогично жидкому раствору, при понижении температуры состояния насыщения, и там могут разыграться те же явления, что и в обычных жидких плавах, т.-е. может начать выделяться один из компонентов в чистом виде, и может выделиться эвтектика из двух чистых компонентов. Такие „субдиаграммы“ ни чем собственно не отличаются от обычных диаграмм. Точка Е, соответствующая эвтектической, называется эвтектоидной.

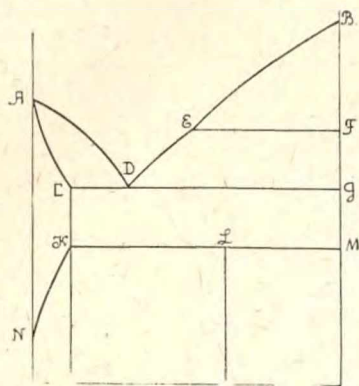
2. Как в системах, состоящих из смеси жидких и твердых фаз, так и во вполне затвердевших плавах при понижении температуры тот или иной компонент может начать превращаться в другую полиморфную модификацию. Это вызовет температурную остановку, и в диаграмме появится новая линия EF , или KM (чертеж 109).

Линии полиморфных остановок идут горизонтально, ибо точка перехода лежит при постоянной температуре. Если компоненты образуют твердые растворы, то точка перехода изменяет свое положение, и в диаграмме появляется наклонная кривая, напр., KN .



Чертеж 108. Эвтектоидная точка.

Так как все эти изменения происходят большей частью в твердых фазах, то для того, чтобы они могли вполне протечь в столь вязкой среде, необходимо систему длительно держать при постоянных



Чертеж 109. Полиморфные превращения.

температурах и вообще охлаждение производить весьма медленно. Если охлаждение с некоторой температуры по вести быстро, то изменения не успеют пройти, и мы получим систему в метастабильном состоянии. Благодаря большой вязкости среды и отсутствию зародышей такие системы могут сохранять свою устойчивость практически сколь угодно долго. На этом основаны некоторые отделы, так наз., тепловой обработки металлов.

Диаграммы, построенные чисто термическим путем, подвергаются обычно еще проверке по другим физическим свойствам. Аналогично термическим явлениям дают пороги также и удельные веса, вязкость, твердость, электропровод-

ность, поведение в магнитном поле, электродвижущие силы и проч. Диаграмма металлических сплавов подтверждается также еще и микроскопическими исследованиями шлифов различных твердых систем. Только после сопоставления всех данных и совпадения их диаграмма считается окончательно установленной.

§ 124. Сложные диаграммы.

Весьма многие системы из двух компонентов имеют диаграммы вполне идентичные с вышерассмотренными схемами. Однако, большинство систем дают обычно диаграммы смешанного типа, представляющие из себя как бы комбинации из простейших диаграмм. Это наблюдается в тех случаях, когда компоненты образуют несколько различных химических соединений друг с другом.

При анализе такой сложной диаграммы прежде всего нужно установить, какие концентрации соответствуют химическим соединениям компонентов. Согласно вышесказанному химические соединения будут приходиться на:

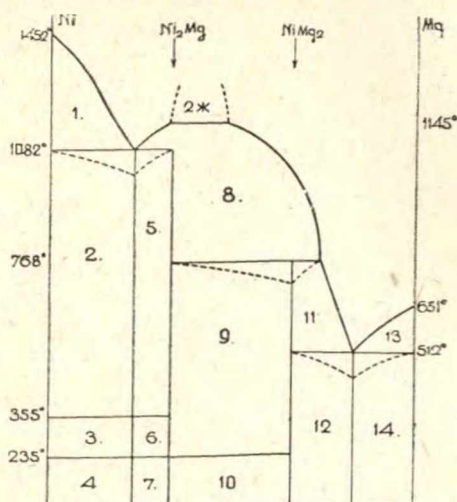
1. Явные и скрытые максимумы и на
2. Начало и конец областей твердых растворов.

Если провести теперь ординаты, соответствующие этим концентрациям, то ими диаграмма разделится на ряд простейших диаграмм, вполне идентичных с вышерассмотренными. Каждая такая часть может трактоваться как отдельная система из двух компонентов, причем компонентами в данном случае будут те вещества, которые стоят на крайних ординатах данного участка. Все площади, линии и точки участка принимают значение, соответствующее этим двум соседним компонентам.

1. Диаграмма Ni-Mg.

Здесь два химических соединения: Ni_2Mg и NiMg_2 . По месту первого химического соединения диаграмма как бы разбивается на две

простейших диаграммы—левую с простой эвтектикой из Ni и Ni_2Mg и правую со скрытым максимумом.



Чертеж 110. Диаграмма Ni-Mg.

Значение площадей.

1. Ni + жидкость.
2. Ni + эвтектика (Ni + Ni_2Mg).
3. Ni' + эвтектика (Ni' + Ni_2Mg).
4. Ni' + эвтектика (Ni' + $\text{Ni}_2\text{Mg}'$).
5. Ni_2Mg + эвтектика (Ni' + Ni_2Mg).
6. Ni_2Mg + эвтектика (Ni' + Ni_2Mg).
7. $\text{Ni}_2\text{Mg}'$ + эвтектика (Ni' + $\text{Ni}_2\text{Mg}'$).
8. Ni_2Mg + жидкость.
9. Ni_2Mg + NiMg_2 .
10. $\text{Ni}_2\text{Mg}'$ + NiMg_2 .
11. NiMg_2 + жидкость.
12. NiMg_2 + эвтектика (NiMg_2 + Mg).
13. Mg + жидкость.
14. Mg + эвтектика (NiMg_2 + Mg).

Штрихом будем
обозначать новую
полиморфную
модификацию.

2. Диаграмма Cd-Au.

Здесь два химических соединения I. AuCd_3 и II. Au_4Cd_3 . Посему диаграмма разбивается на три элементарных.

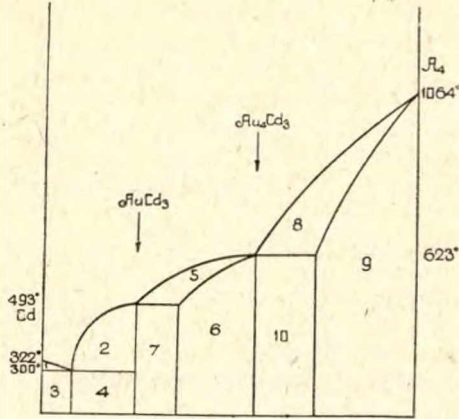
Твердые растворы.

- α —I во II-м.
 β —II-го в Au.

Значение площадей.

1. Cd + жидкость.
2. I + жидкость.
3. Cd + эвтектика (Cd + I).

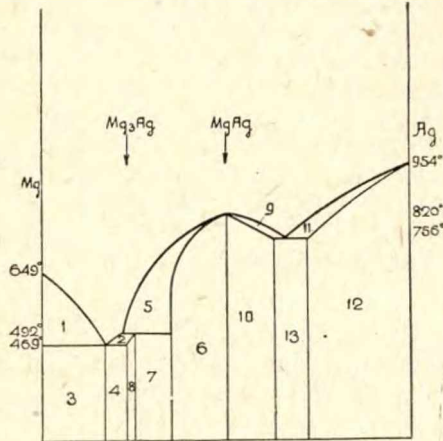
4. I + эвтектика (Cd + I).
5. α -ненасыщенные + жидкость.
6. α -ненасыщенные.
7. Конгломерат из (I + α -насыщенные).
8. β -ненасыщенные + жидкость.
9. β -ненасыщенные.
10. Конгломерат (II + β -насыщенные).



Чертеж 111. Диаграмма Cd-Au.

3. Диаграмма Mg-Ag.

Два химических соединения: I. Mg_3Ag и II. $MgAg$.



Чертеж 112. Диаграмма Mg-Ag.

Твердые растворы.

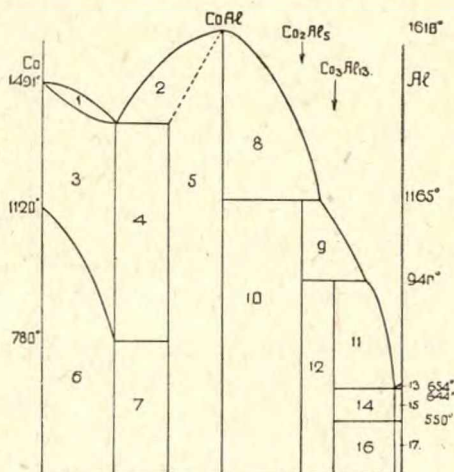
- α —II-го в I-м.
- β —I-го во II-м.
- γ —Ag во II-м.
- δ —II-го в Ag.

Значение площадей.

1. $Mg + \text{жидкость}$.
2. $\alpha\text{-ненасыщенные} + \text{жидкость}$.
3. $Mg + \text{эвтектика } (Mg + I)$.
4. $I + \text{эвтектика } (Mg + I)$.
5. $\beta\text{-ненасыщенные} + \text{жидкость}$.
6. $\beta\text{-ненасыщенные}$.
7. Конгломерат ($\alpha + \beta\text{-насыщенные}$).
8. $\alpha\text{-ненасыщенные}$.
9. $\gamma\text{-ненасыщенные} + \text{жидкость}$.
10. $\gamma\text{-ненасыщенные}$.
11. $\delta\text{-ненасыщенные} + \text{жидкость}$.
12. $\delta\text{-ненасыщенные}$.
13. $\gamma\text{- и } \delta\text{-насыщенные с эвтектикой } (\gamma + \delta)$.

4. Диаграмма Co-Al.

Химических соединений три: I. $CoAl$; II. Co_2Al_5 ; III. Co_3Al_{13} .



Чертеж 113. Диаграмма Co-Al.

Твердые растворы.

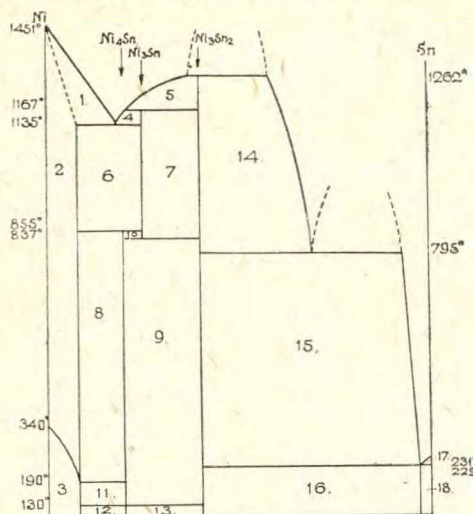
α —I-го в Co.
 β —Co в I-м.

Значение площадей.

1. $\alpha\text{-ненасыщенные} + \text{жидкость}$.
2. $\beta\text{-ненасыщ.} + \text{жидкость}$.
3. $\alpha\text{-ненасыщенные}$.
4. Конгломерат ($\alpha + \beta\text{-насыщенные}$).
5. $\beta\text{-ненасыщенные}$.
6. $\alpha'\text{-ненасыщенные}$.
7. Конгломерат ($\alpha' + \beta\text{-насыщенные}$).
8. $I + \text{жидкость}$.
9. $II + \text{жидкость}$.

10. Конгломерат (I + II).
11. III + жидкость.
12. Конгломерат (III + II).
13. Al + жидкость.
14. III + эвтектика (Al + III).
15. Al + эвтектика (Al + III).
16. III + эвтектика (Al' + III).
17. Al' + эвтектика (Al' + III).

5. Диаграмма Ni-Sn.



Чертеж 114. Диаграмма Ni-Sn.

Химических соединений три: I. Ni_4Sn ; II. Ni_3Sn ; III. Ni_3Sn_2 . Первое из них образуется в системе, состоящей только из твердых фаз.

Твердые растворы.

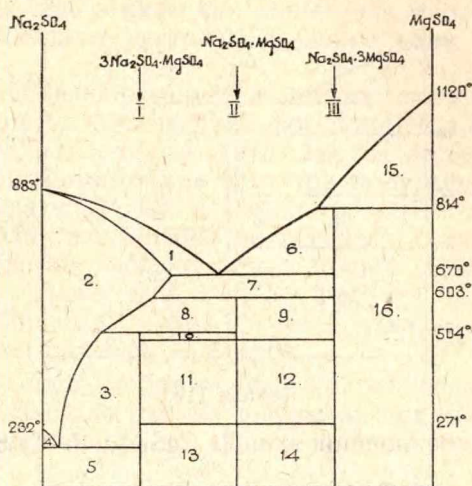
α -II-го в Ni.

Значение площадей.

1. α -ненасыщенные + жидкость.
2. α -ненасыщенные.
3. α' -ненасыщенные.
4. II + жидкость.
5. III + жидкость.
6. Конгломерат (II + α -насыщ.)
7. Конгломерат (II + III).
8. Конгломерат (α -насыщ. + I).
9. Конгломерат (I + III).
10. Конгломерат (I + II).
11. Конгломерат (α' + I).
12. Конгломерат (α' + I').
13. Конгломерат (I' + III).
14. III + жидкость A.
15. III + жидкость B.

16. III + эвтектика (III + Sn).
 17. Sn + жидкость В.
 18. Sn + эвтектика (III + Sn).

6. Диаграмма $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$.



Чертеж 115.

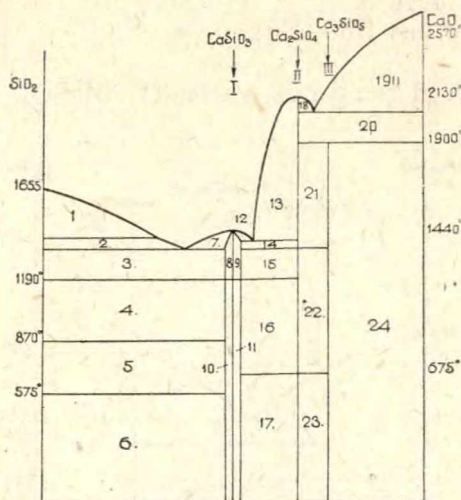
Химических соединений три: I. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$; II. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$; III. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$.

Твердые растворы.

α —III-го в Na_2SO_4 .

Значение площадей.

1. α -ненасыщ. + жидкость.
2. α -ненасыщенные.
3. Конгломерат (α -насыщ. + I).
4. Конгломерат (α' -насыщ. + I).
5. Конгломерат ($\text{Na}_2\text{SO}_4' + \text{I}$).
6. III + жидкость.
7. Конгломерат (III + α -насыщ.)
8. Конгломерат (α -насыщ. + II).
9. Конгломерат (II + III).
10. Конгломерат (I + II).
11. Конгломерат (I + II').
12. Конгломерат (III + II').
13. Конгломерат (II'' + I).
14. Конгломерат (II'' + III).
15. MgSO_4 + жидкость.
16. Конгломерат (MgSO_4 + III.)

7. Диаграмма $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Чертеж 116.

Химических соединений три: I. CaSiO_3 ; II. Ca_2SiO_4 ; III. Ca_3SiO_5 .

Твердые растворы.

α — SiO_2 в I-м.

β — II-го в I-м.

Значение площадей.

1. SiO_2 (α -кристобалит) + жидкость.
2. SiO_2' (α -тридимит) + жидкость.
3. Конгломерат [SiO_2' + α -насыщ. (псевдоволластонит)].
4. Конгломерат [SiO_2' + α' -насыщ. (волластонит)].
5. Конгломерат [SiO_2'' (α -кварц) + α' -насыщ.]
6. Конгломерат [SiO_2''' (кварц) + α -насыщ.]
7. α -ненасыщ. + жидкость.
8. α -ненасыщенные.
9. β -ненасыщ.
10. α' -ненасыщенные.
11. β' -ненасыщенные.
12. β -ненасыщ. + жидкость.
13. II + жидкость.
14. Конгломерат (β -насыщ. + II).
15. Конгломерат (β -насыщ. + II').
16. Конгломерат (β' -насыщ. + II').
17. Конгломерат (β' -насыщ. + II'').
18. II + жидкость.
19. CaO + жидкость.
20. Конгломерат с эвтектикой (II + CaO).
21. Конгломерат (II + III).
22. Конгломерат (II' + III).
23. Конгломерат (II'' + III).
24. Конгломерат (CaO + III).

§ 125. Диаграммы (соль + вода).

В виду громадного технического значения в настоящее время систем, состоящих из солей и воды, остановимся на этих диаграммах несколько подробнее.

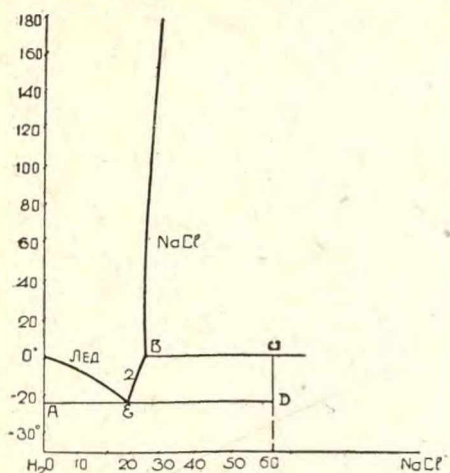
Соли в громадном большинстве случаев образуют с водой гидраты, дающие на диаграммах как явные, так и особенно часто скрытые максимумы. Твердые растворы из соли и воды никогда не наблюдаются.

Аммонийные соли неорганических кислот дают диаграммы с одной простой эвтектикой, за исключением фосфата $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. У органических солей гидраты также наблюдаются весьма редко, например $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нитрат аммония дает три полиморфных модификации с точками перехода в 32° , 82° и 125° .

Калийные соли также неохотно вступают в химическую реакцию с водой. Так, гидраты наблюдаются у бората ($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), поташа ($2\text{H}_2\text{O}$ и более), едкого калия (4, 2, 1 H_2O), фосфата ($3\text{H}_2\text{O}$) и некоторых других. Из органических солей гидраты дают ацетат ($1\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), оксалат ($4\text{H}_2\text{O}$), бензоат ($3\text{H}_2\text{O}$) и проч.

У натровых солей наоборот—гидраты наблюдаются как правило. На нижеприведенных диаграммах цифры на кривых дают число молей воды гидрата, выпадающего по данной кривой.

Диаграмма $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

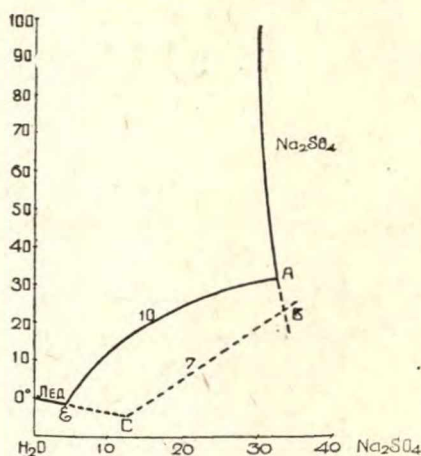


Чертеж 117.

Основные точки:

	t°	% NaCl
E	-21.2	22.42
B	+ 0.15	26.30

Диаграмма $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

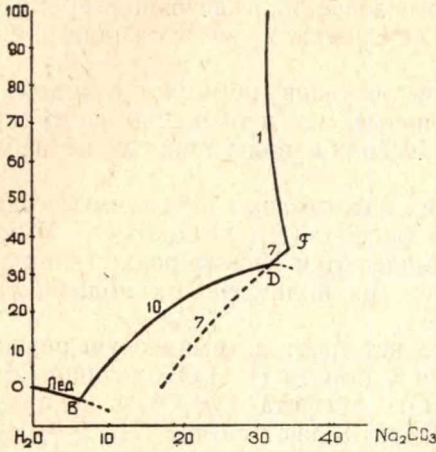


Чертеж 118.

Основные точки:

	t°	% Na_2SO_4
E	- 1.2	3.85
C	- 3.55	12.7
A	+ 2.384	33.20
B	+ 24.4	34.1

Диаграмма $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

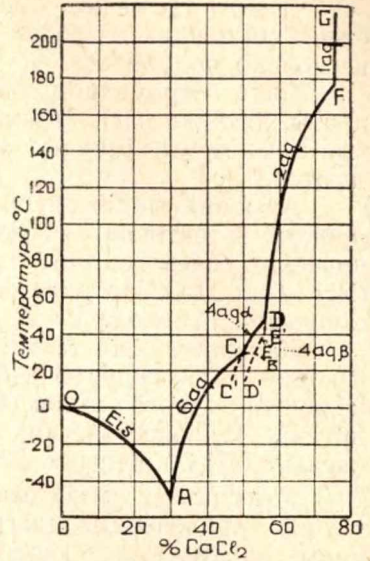


Чертеж 119.

Основные точки:

t°	% Na_2CO_3
B — 2.10	5.93
D + 31.85	31.5
F + 35.10	33.8

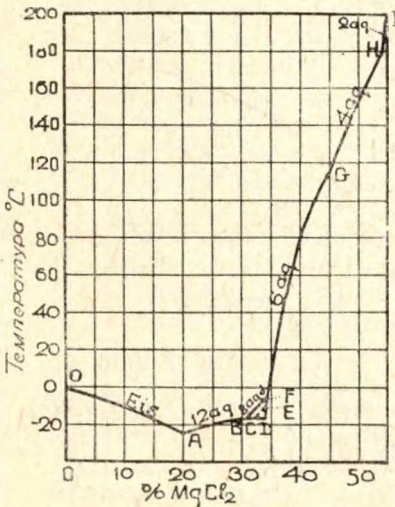
Диаграмма $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.



Чертеж 120.

Основные точки:

t°	% CaCl_2
A — 55	29.9
C + 29.8	50.1
D + 45.3	56.6
F + 175.5	74.8

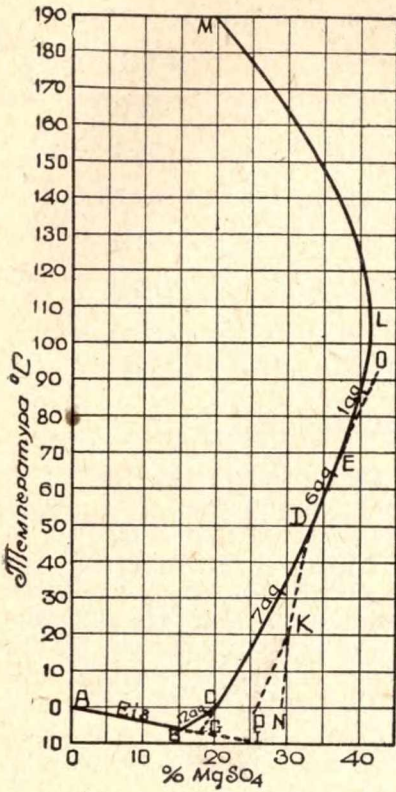


Чертеж 121.

Диаграмма $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

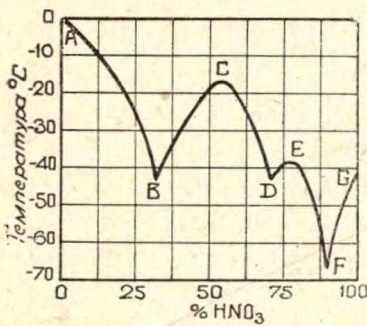
Основные точки:

t°	% MgCl_2
A — 33.6	20.6
B — 16.8	31.6
F — 3.4	34.3
G + 116.67	46.1
H + 181.5	55.8



Чертеж 122.

Диаграмма $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.



Чертеж 124.

Основные точки:
C - $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; E - $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	t°	% HNO_3
B	-43.0	32.70
D	-42.0	70.50
F	-66.3	89.95

Диаграмма $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

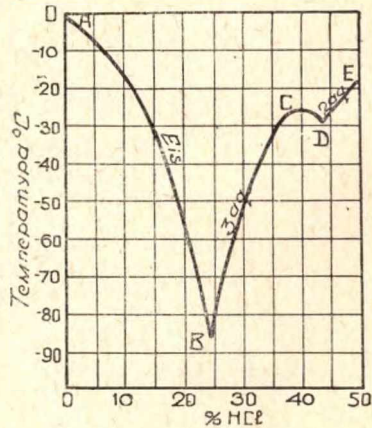
Основные точки:

	t°	% MgSO_4
B	-3.9	19.0
C	-1.8	21.1
D	+48.0	33.0
E	+68.0	37.0
L	+99.4	40.6
M	+188	20.3

Бикарбонат натрия гидратов не дает.

Дадим еще некоторые технически-важные бинарные диаграммы.

Диаграмма $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$.

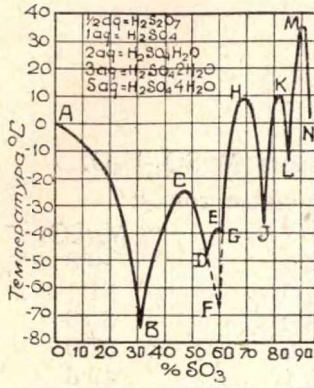


Чертеж 123.

Основные точки:

	t°	% HCl
B	-86	24.80
D	-27.5	44.0

Диаграмма $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.



Чертеж 125.

Основные точки:

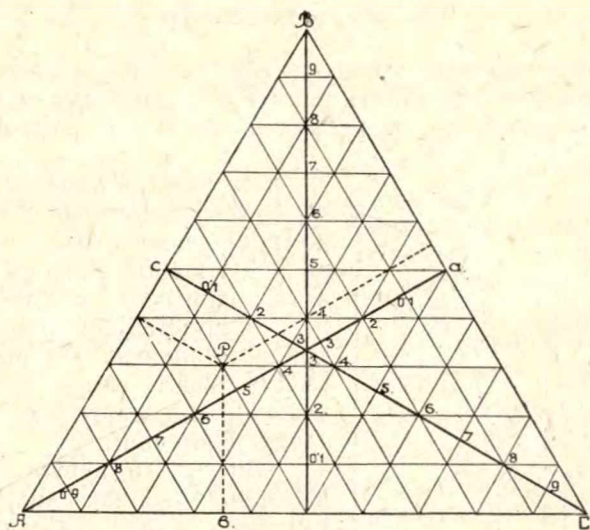
	t°	% SO_3
B	-75	31.0
D	-50	55.5
F	-70	59.75
G	-41	61.0
J	-38	76.0
L	-12	85.0
N	+4.0	93.0

Диаграммы систем из трех компонентов.

§ 126. Метод термического анализа.

Диаграммы равновесия систем из трех компонентов строятся по двум графикам: Гиббса и Роозебоома.

График Гиббса представляет из себя равносторонний треугольник, на площади которого откладываются концентрации систем из трех компонентов. Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам, стороны — системам из двух компонентов. Сама площадь разделена сеткой, которая строится следующим образом. Из каждой вершины опускается перпендикуляр на противоположную сторону и делится на 100 частей.

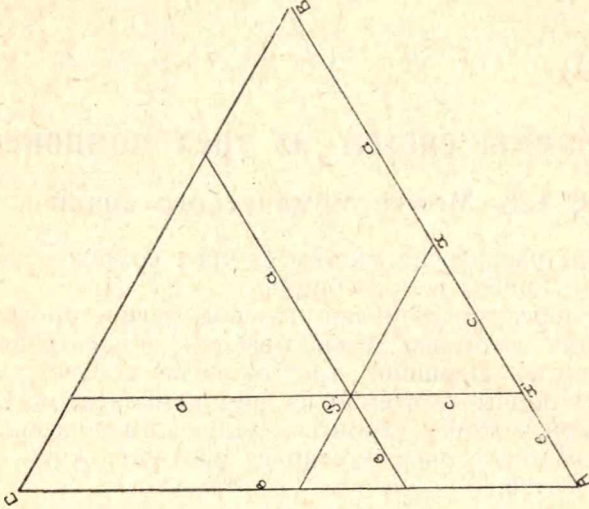


Черт. 126. График Гиббса.

Через полученные точки проводятся линии, параллельные основаниям, которые и образуют сетку. Если из какой-либо точки равностороннего треугольника опустить перпендикуляры на все три стороны, то сумма этих перпендикуляров будет равна длине высоты треугольника. Последняя принимается за единицу, и тогда длины этих перпендикуляров выражаются в дробях. Эти дроби и соответствуют

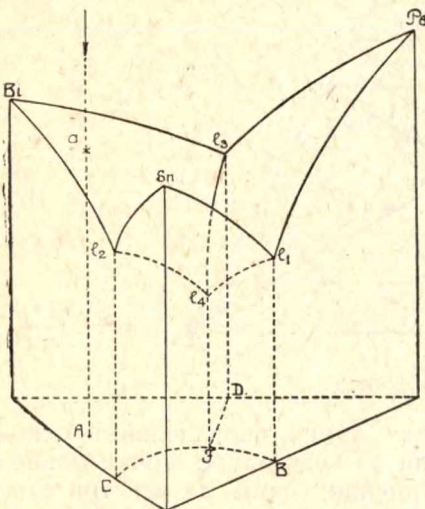
концентрациям компонентов в смеси. Так, точке Р соответствует система из 0,2 комп. С; 0,5 комп. А и 0,3 комп. В.

В графике Роозебоома делятся на 100 стороны треугольника, и тогда состав тройной системы для данной точки получают, проводя из нее параллели к сторонам. Сумма этих параллелей (а, b, с) будет равна длине стороны, и по нему каждый отрезок будет соответствовать концентрации.



Черт. 127. График Роозебоома.

На каждой стороне треугольника теперь строится плоскость, перпендикулярная к основанию, так что вся диаграмма представляет из себя трехгранную призму, на ребрах которой и откладываются температуры.



Черт. 128.
Диаграмма Bi - Sn - Pb.

На каждой плоскости такой призмы будет изображена диаграмма двух-компонентной системы, и площадь ликвидуса тройной системы будет соединять точки всех трех двойных систем.

В простейшем случае, когда все три компонента как попарно, так и вместе дают лишь одни эвтектики без химизма, диаграмма будет иметь следующий вид:

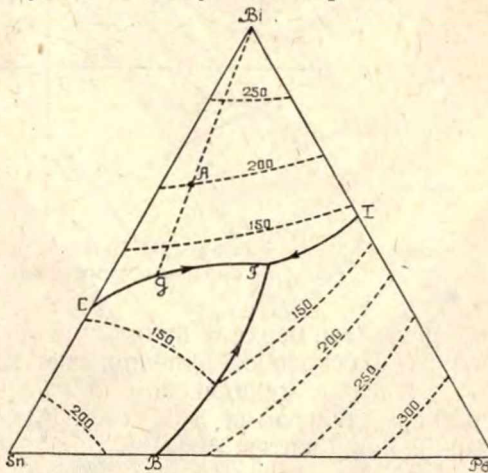
Здесь на левую грань призмы нанесена двойная диаграмма Bi-Sn, имеющая одну эвтектику l_2 , на правую—диаграмма Sn-Pb с эвтектикой l_1 и на заднюю—Bi-Pb с эвтектикой l_3 . При прибавлении к эвтектике l_3 олова температура ее застывания понижается по линии l_3l_4 . Точно также и у эвтектик l_1 —при прибавлении Bi, и l_2 —при прибавлении Pb. Точка l_4 есть тройная эвтектика—это сплав

наиболее легкоплавкий из всех сплавов диаграммы. Для данного случая температура его плавления будет 96° при составе 52,5% Bi, 32% Pb и 15,5% Sn (сплав Розе).

Фигуративные точки поверхности $Bi_3I_4I_2$ представляют собой моменты начала выпадения из системы чистого Bi, поверхность $PbI_3I_4I_1$ — чистого Pb и поверхность $SnI_1I_4I_2$ — чистого олова.

На линии I_3I_4 будет выпадать эвтектика из $Pb + Bi$, на I_1I_4 — эвтектика из $Sn + Pb$, и на I_2I_4 — из $Sn + Bi$. В точке I_4 выпадает эвтектика из всех трех компонентов — $Pb + Sn + Bi$.

Ради удобства пользования диаграммой на верхней поверхности проводят обычно ряд изотерм и за сим проэктируют все линии этой поверхности на концентрационный треугольник, т.е. на основание призмы. Тогда получается следующая картина.



Черт. 129.

Здесь С, D и В — двойные эвтектики и F — тройная.

По полученной проекции легко проследить процесс охлаждения какого-либо сплава. Пусть состав системы соответствует точке А. В таком случае при 200° из сплава начнет выпадать чистый Bi. Состав жидкой фазы будет изменяться, но так, что взаимные соотношения Pb и Sn останутся конечно постоянными, т.е. следовательно — по прямой, соединяющей фигуративную точку с вершиной. Охлаждение в это время идет с задержкой в силу выделения скрытой теплоты кристаллизации Bi.

Когда состав будет соответствовать точке G, то (чертеж 130) в это время начнется выпадение эвтектики $Bi + Sn$, однако не при постоянной температуре, а снова с задержкой, ибо состав системы будет продолжать изменяться, так как она будет насыщаться свинцом. Фигуративная точка двинется по линии GF к точке F.

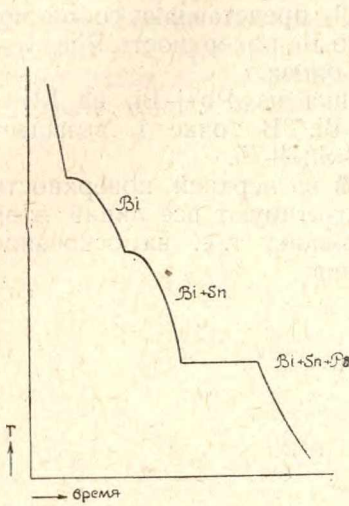
В точке F начнется выпадение тройной эвтектики при постоянной температуре.

Если два компонента В и С дают химическое соединение, то диаграмма принимает следующий вид (чертеж 131).

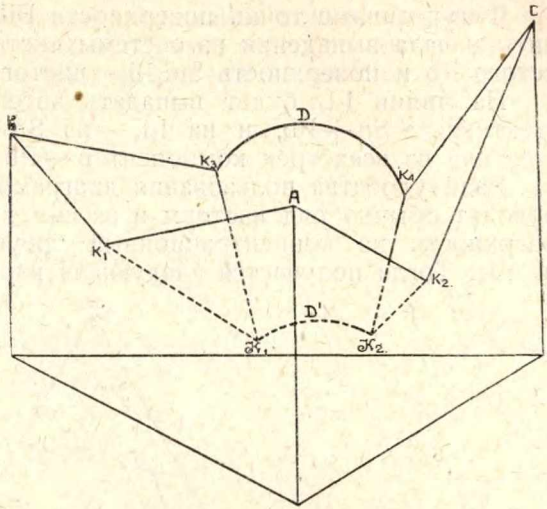
Здесь две тройных эвтектики: K_1 — из А, В и D и K_2 — из А, С и D.

Система Mg-Sn-Pb дает два бинарных химических соединения: Mg_2Sn и Mg_2Pb (чертеж 132).

Если три данных компонента образуют химическое соединение, в которое входят все три вещества, то на фигуративной поверхности

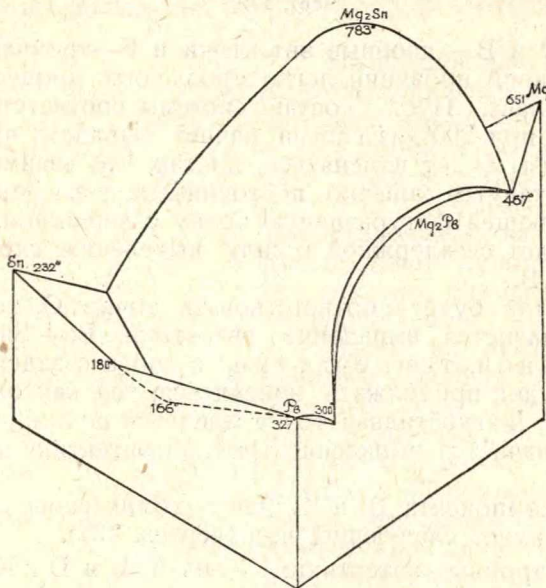


Чертеж 130. Кривая охлаждения тройного сплава.



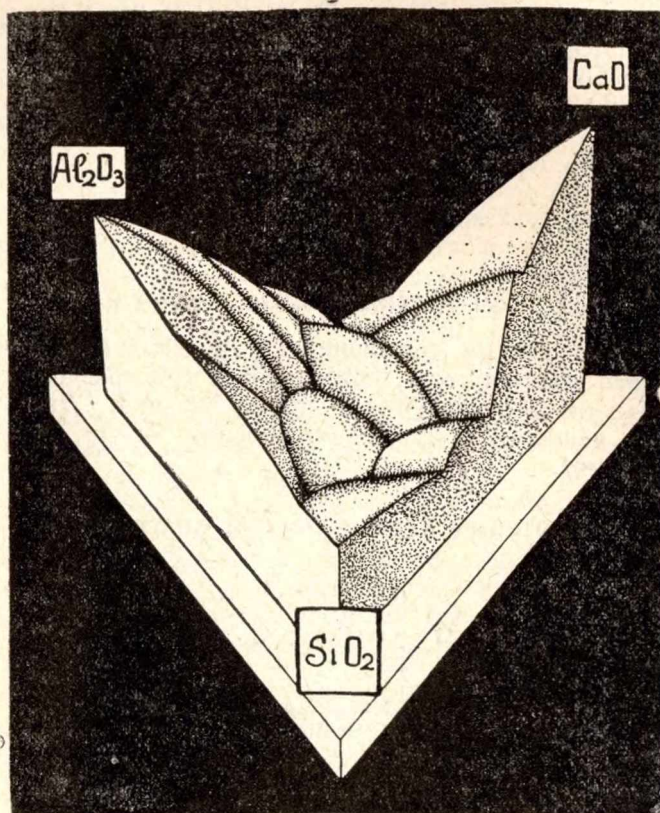
Чертеж 131. Тройная диаграмма с одним бинарным химическим соединением.

диаграммы появляются холмы, верхние пункты которых соответствуют как составу данного химического соединения, так и его температуре плавления. Весьма важная в техническом отношении и необыкновенно сложная тройная диаграмма $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет в гипсовой модели следующий вид (чертеж 133).



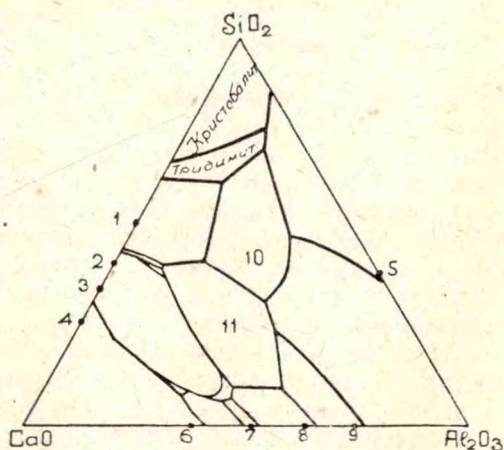
Чертеж 132. Диаграмма Mg - Sn - Pb.

Здесь на грани SiO_2 - CaO расположена бинарная диаграмма, рассмотренная нами выше (стр. 210).



Чертеж 133. Диаграмма $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

На проекции модели оба тройных соединения имеют обособленные площади—10 и 11.



Чертеж 134. Проекция диаграммы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Химические соединения.

Двойные:

1. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2. $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
3. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
5. Al_2SiO_3
6. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
7. $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
8. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
9. $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

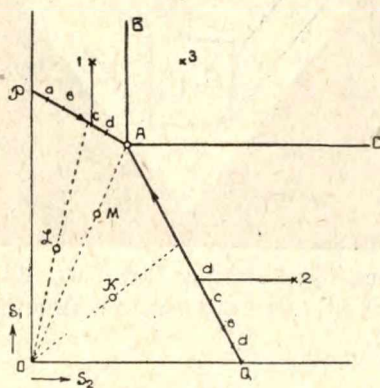
Тройные:

10. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит).
11. $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

§ 127. Метод растворимости.

Для тройных систем, состоящих из двух солей S_1 и S_2 с общим ионом и одного растворителя, применяются три графических метода: прямоугольные оси, треугольник и прямоугольник. Два первых метода являются наиболее популярными, посему на них главным образом и остановимся.

1. Изотермы прямоугольной диаграммы.



Чертеж 135.

Построение диаграммы в прямоугольных осях совершается следующим образом. Берется растворитель и при определенной температуре насыщается одной солью S_1 . Концентрация насыщенного раствора наносится на одной из осей координат (точка Р). Теперь берут новую порцию растворителя, растворяют в нем некоторое малое количество второй соли S_2 и снова прибавляют избыток первой. Так как обе соли имеют общий ион, то растворимость первой соли здесь несколько снижается. После наступления равновесия, что достигается многочасовым взбалтыванием системы в термостате, отбирается проба насыщенного раствора и анализируется. Концентрации обеих солей дадут для насыщенного раствора фигуративную точку где-то внутри графика—скажем в а. Увеличивая предварительную прибавку второй соли, мы все более и более понижаем растворимость первой, получая для насыщенных растворов точки b, c, d и т. д.

Аналогичные манипуляции производятся и с второй солью, причем на диаграмме получается другая кривая, пересекающаяся с первой в точке А. Проведем теперь из точки А две линии АВ и АС, параллельные осям координат.

Полученная изотерма имеет следующие четыре площади:

ОРАQ — ненасыщенные растворы.

РАВ — насыщенный раствор \vdash твердый S_1 .

QAC — " " \vdash S_2 .

ВАС — " " $\vdash (S_1 \vdash S_2)$.

Линия АР отвечает составу растворов, насыщенных S_1 , линия AQ — насыщенным S_2 . В точке А раствор насыщен одновременно обеими солями. Точка А называется эвтоникой (аналогично эвтектике).

Фигуративная точка 1 на площади РАВ представляет из себя т. о. систему, состоящую из твердой S_1 на дне и некоторого насыщенного раствора. Состав последнего весьма просто получается из диаграммы. Если мы будем удалять из системы твердую S_1 , то количество S_2 в ней останется неизменным, и фигуративная точка 1 двинется вниз параллельно оси ОР. Очевидно, когда удалим весь твердый осадок, то она будет как раз на линии АР в точке с, которая и дает состав насыщенного раствора. Путь, пройденный фигуративной точкой, называется соединяющей линией.

Аналогичные рассуждения применимы и к точке 2, которая представляет из себя систему, состоящую из твердого S_2 и насыщенного раствора состава d. Все точки площади АВС очевидно иллюстрируют системы из двух твердых солей и насыщенного раствора неизменного состава А.

Полученная диаграмма дает возможность предсказать порядок выпадения солей из раствора при изотермическом испарении.

Пусть в растворе имеются две соли, при чем концентрации их соответствуют точке К. Если подвергать такой раствор при температуре изотермы выпариванию, то взаимные отношения концентраций не будут изменяться, и следовательно фигуративная точка системы будет двигаться по прямой, соединяющей ее с началом осей координат. В момент пересечения этой прямой с кривой насыщения раствор делается насыщенным S_2 , которая при дальнейшем выпаривании и начнет выпадать. Так как раствор все время будет насыщен относительно S_2 и в то же время ее относительное количество в растворе будет уменьшаться, фигуративная точка пойдет как раз по кривой вверх, что и показано стрелкой. В точке А раствор делается насыщенным относительно обеих солей, и они начинают выпадать одновременно, что и продолжается до полного высыхания раствора.

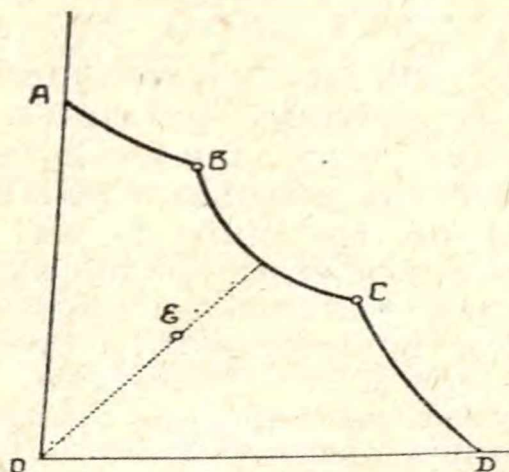
Если взять начальные концентрации соответственно точке L, то сначала будет выпадать S_1 , а за сим их смесь. Из раствора концентраций точки М сразу будет выпадать смесь солей S_1 и S_2 .

Если данные соли образуют двойную соль, то кривые насыщения имеют следующий вид (чертеж 136).

Система, имеющая состав точки Е, дает при выпаривании двойную соль, при чем фигуративная точка движется к В или к С в зависимости как от природы, так и от состава двойной соли. В точках В и С будут выпадать одновременно двойная соль и чистый компонент, или же будут происходить более сложные явления, разбираемые в следующем параграфе.

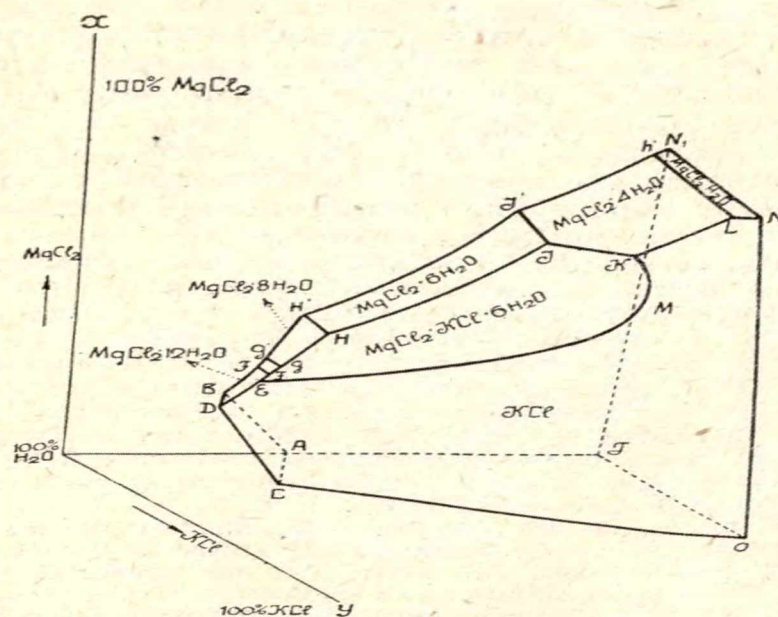
2. Политерма прямоугольной диаграммы.

Если производить эти определения при иной температуре, кривые насыщения несколько изменятся в зависимости от компонентов. Построив такие изотермы для различных температур, можем их соединить в одну пространственную модель, называемую политермой.



Чертеж 136. Кривые насыщения трехкомпонентной диаграммы с двойной солью.

Так напр. для системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ получаем такую диаграмму.



Чертеж 137. Диаграмма $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Здесь на плоскости $xATN_1$ изображена обычная бинарная диаграмма $MgCl_2-H_2O$, при чем температура откладывается по оси AT , состав—по оси x . Линия $N'L/J'H'G'F'BA$ есть линия ликвидуса этой диаграммы. Точка B есть эвтектика. Как видно из диаграммы, $MgCl_2$ дает с водой ряд гидратов со скрытым максимумом. Так по линиям

$N'L'$	выпадает	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$
$L'J'$	"	" $4H_2O$
$J'H'$	"	" $6H_2O$
$H'G'$	"	" $8H_2O$
$G'F'$	"	" $10H_2O$
$F'B$	"	" $12H_2O$
BA	"	лёд.

На плоскости $TAYO$ располагается диаграмма $KCl-H_2O$. Здесь только одна эвтектика в точке C .

Поверхность, соединяющая обе линии ликвидуса, будет соответствовать тройным системам, состоящим из насыщенных растворов, находящихся в равновесии с различными твердыми фазами.

Значение площадей.

	Твердая фаза.
$NLN'L'$	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$
$LKJ'L'$	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$
$JHH'J'$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
$HH'G'G$	$MgCl_2 \cdot 8H_2O$
$GFF'G'$	$MgCl_2 \cdot 10H_2O$
$FF'BDE$	$MgCl_2 \cdot 12H_2O$
$NLKMEDO$	KCl
$KJHGFEM$	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$
$ABCD$	лёд.

На линиях диаграммы в равновесии с насыщенным раствором будут находиться одновременно две соли пограничных площадей и на точках пересечения линий—три соседних соли.

В качестве примера образования двух двойных солей приведем диаграмму Фан'т Хоффа для $MgSO_4-K_2SO_4-H_2O$ (чертеж 138).

Задачи:

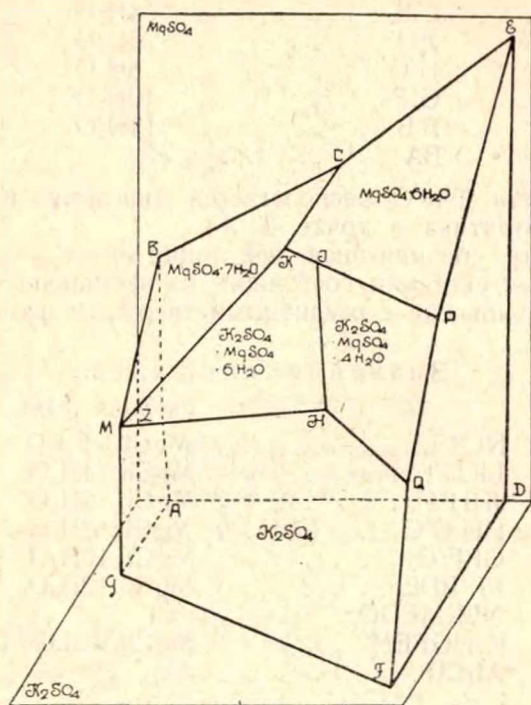
Многокомпонентная изо- или политермическая диаграмма дает ответы на следующие вопросы:

1. Каков общий состав системы в данной фигуративной точке?
2. Из каких фаз состоит система, состав каждой фазы и количество.
3. Растворимость каждой твердой фазы при различных температурах.
4. Химизм между данными компонентами.
5. Свойства и границы существования химических соединений.
6. Методы получения химических соединений в чистом виде.
7. Порядок выпадения твердых фаз из раствора при испарении.
8. Состав насыщенного раствора во время выпадения.
9. Условия высаливания солей друг другом.
10. Ход выпадения при изменении температуры.
11. Ход выпадения при удалении уже выпавшего осадка.

12. Температура испарения раствора, из которого образовалось данное геологическое отложение.

13. Результат обработки водой солевых смесей и мн. др.

В этих пределах и могут осуществляться количественные вычисления по диаграммам.



Чертеж 138. Диаграмма $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Задача. На прямоугольной диаграмме (черт. 139) даны две изотермы при 25° и 100°C . Проследить количественно изотермическое испарение при 100°C и охлаждение до 25°C системы общим весом в 45 гр. с фигуративной точкой 1, не допуская выпадения смеси солей. Состав точек на 100 гр. H_2O :

1—7 гр. S_1 ; 20 гр. S_2 . 2—19,3 S_1 ; 56,4 S_2 .

B—36,2 S_1 ; 51,4 S_2 . 4—36,2 S_1 ; 28,4 S_2 .

Реш.: Если в системе 45 гр., то в точке 1 количества компонентов будут:

$$\frac{45 \cdot 100}{127} = 35,4 \text{ гр. } \text{H}_2\text{O}; \quad \frac{45 \cdot 7}{127} = 2,5 \text{ гр. } \text{S}_1; \quad \frac{45 \cdot 20}{127} = 7,1 \text{ гр. } \text{S}_2.$$

До точки 2 из системы выпаривалась вода, количество же солей осталось прежним. Если на 19,3 гр. S_1 , там приходится воды 100 гр., то на 2,5 гр. придется $\frac{100 \cdot 2,5}{19,3} = 12,9 \text{ гр. } \text{H}_2\text{O}$.

Выпарилось $35,4 - 12,9 = 22,5$ гр. H_2O .

Осталось системы $45 - 22,5 = 22,5$ гр., состава $12,9$ гр. H_2O ; $2,5$ гр. S_1 ; $7,1$ гр. S_2 .

От точки 2 до В испаряется вода и выпадает S_2 , следовательно, все S_1 находится в растворе. Согласно состава точки В, на $36,3$ гр. S_1 приходится 100 гр. H_2O ; на $2,5$ гр. придется

$$\frac{100 \cdot 2,5}{36,2} = 6,9 \text{ гр. } \text{H}_2\text{O}. \text{ Выпарилось } 12,9 - 6,9 = \underline{6 \text{ гр. } \text{H}_2\text{O}}.$$

Соли S_2 будет $\frac{51,4 \cdot 6}{100} = 3,08$ гр. S_2 . Следовательно, находится в осадке $7,1 - 3,08 = 4$ гр. S_2 .

Осталось системы $22,5 - 6 = 16,5$ гр. состоящей из осадка 4 гр. S_2 и $12,5$ гр. эвтонического раствора состава: $6,9$ гр. H_2O ; $2,5$ гр. S_1 ; $3,08$ гр. S_2 .

Если продолжать испарение дальше, то будет выпадать смесь S_1 и S_2 . Посему охлаждаем систему до 25° . Выпадает снова только S_2 , и фигуративная точка приходит в 4. Количество воды остается прежним $6,9$ гр. Согласно диаграмме на 100 гр. H_2O приходится $28,4$ гр. S_2 , на $6,9$ гр. придется $\frac{28,4 \cdot 6,9}{100} = 1,96$ гр. S_2 .

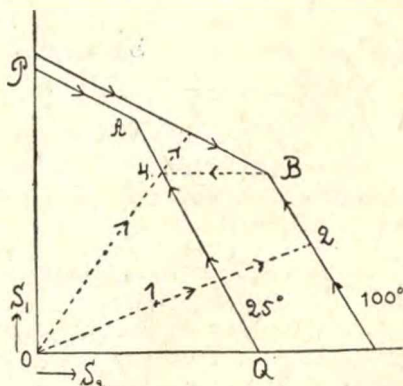
Выпадет $3,08 - 1,96 = 1,12$ гр. S_2 . В точке 4 состав системы $6,9$ гр. H_2O ; $2,5$ гр. S_1 ; $1,96$ гр. S_2 . Дальнейшее испарение при 100° переведет фигуративную точку на линию насыщения S_1 , которая и будет выпадать до эвтонической точки. Здесь снова можем охладить систему и получить еще порцию чистой S_2 и т. д.

Т. о. возможно определенным чередованием испарения и охлаждения в порядке, диктуемом диаграммой, достигнуть полного разделения смеси данных солей. Подобного рода диаграмму имеет система $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

§ 128. Треугольная диаграмма.

У систем, содержащих растворы солей, применяется график Розебоома. При изучении таких диаграмм необходимо иметь в виду, что всякая линия, идущая от вершины равностороннего треугольника, разделяет как противоположную сторону треугольника, так и все линии, параллельные этой стороне, на отрезки одинаковой пропорциональности. Если такой линией будет WA , то имеет место следующее соотношение

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}.$$



Чертеж 139.

Т. о. все точки линии WA будут представлять системы, у которых соотношение количества S_1 и S_2 одинаково и равно отношению a/b .

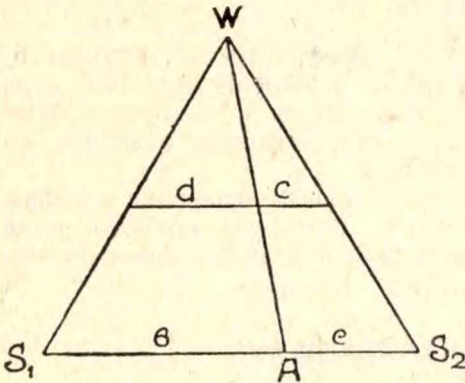
Эта особенность треугольной диаграммы является частным случаем более общей законности, имеющей своим основанием геометрические свойства равностороннего треугольника.

Пусть два какие-либо пункта диаграммы представляют из себя две различных фазы или различные комплексы фаз. Если их соединить прямой линией, то любая точка этой прямой будет представлять из себя систему, произошедшую в результате смешения двух данных фаз или их комплексов.

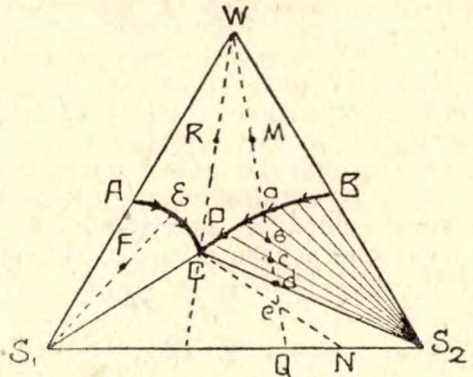
Кроме того, количества данных комплексов в системе будут находиться в тех же соотношениях, что и отрезки, на которые делит соединяющую прямую фигуративная точка. Это наз. законом соединяющей прямой.

Всякая прямая линия, проведенная между двумя точками диаграммы, делится фигуративной точкой на отрезки, соотношение между которыми равно соотношению входящих в систему комплексов данных двух точек.

В простейшем случае, когда в системе нет ни химизма, ни твердых растворов, диаграмма имеет следующий вид:



Чертеж 140.



Чертеж 141.

Значение площадей.

ΔWBC —ненасыщенные растворы.

ΔCS_1 —растворы, насыщенные S_1 + твердая S_1 .

ΔBS_2C —растворы, насыщенные S_2 + твердая S_2 .

ΔS_1CS_2 —раствор состава C, насыщенный S_1 и S_2 + смесь твердых S_1 и S_2 .

Линия AC—есть кривая изотермического насыщения солью S_1 , линия BC—соответственно— S_2 . Точки W, S_1 и S_2 —чистые компоненты, точка A—концентрация раствора, насыщенного солью S_1 , B—соответственно— S_2 . Точка C есть эвтоника—здесь раствор насыщен одновременно обеими солями S_1 и S_2 . Всякая точка площади ΔCS_1 , напр. F представляет т. о. из себя систему, состоящую из твердого S_1 и насыщенного раствора.

Состав последнего узнают по закону соединяющей прямой: его фигуративная точка лежит на прямой, соединяющей данную точку с вершиной S_1 , т.-е. в точке Е. Согласно тому же закону количества S_1 и раствора относятся как отрезки FE и S_1F .

Чтобы было удобнее ориентироваться в диаграмме, площади, состоящие из насыщенных растворов с одной фазой на дне, обычно заштриховывают соединяющими прямыми, которые иногда также называют сопрягающими линиями.

Разберем процесс изотермического испарения какого-либо насыщенного раствора М. Так как система в целом будет терять только воду, то очевидно фигуративная точка будет двигаться вниз по прямой, соединяющей ее с вершиной воды. Соотношение солей S_1 и S_2 в системе будет пропорционально длине отрезков QS_2 и S_1Q . Когда фигуративная точка дойдет до а, система будет представлять из себя раствор, насыщенный относительно S_2 . Дальнейшее испарение продвинет систему в точку b и вызовет выпадение твердой S_2 на дно, при чем состав насыщенного раствора будет отвечать, согласно закону соединяющей прямой, точке О. По мере потери воды система будет переходить через точки с и d, а насыщенный раствор менять состав от О к Р и, наконец, к С. Здесь раствор становится насыщенным относительно обеих солей, и посему дальнейшее испарение вызовет выпадение в осадок как S_2 , так и S_1 .

С этого момента в системе будет четыре фазы: газообразная, жидкая и две твердых. Согласно правилу фаз система моноварианта: $f = 2 - 4 + 3 = 1$. В качестве произвольного параметра мы выбираем температуру и поддерживаем ее постоянной, ибо строим изотерму. В силу этого, покуда в системе будет четыре фазы, все параметры будут постоянны и, следовательно, система будет инвариантной.

Т. о. как только на дне появляется твердая S_1 , то при дальнейшем испарении состав раствора С становится неизменным, ибо концентрации должны оставаться постоянными. Посему эта точка называется инвариантным пунктом.

Так как при испарении раствора точки С будет происходить только выпадение обоих компонентов, она называется еще конгруэнтным пунктом (см. стр. 196).

Состав конгруэнтного раствора может быть выражен через положительные количества тех твердых фаз, с которыми он находится в равновесии.

При дальнейшем испарении фигуративная точка насыщенного раствора не сдвинется с точки С, и раствор высохнет нацело при данном составе. Посему точка С называется еще конечным пунктом кристаллизации. Т. о. точка е характеризует систему, состоящую из насыщенного раствора состава С, на дне которого лежит слой чистого S_2 , и над ним—слой смеси S_1 и S_2 . Общее соотношение количеств твердых S_1 и S_2 и насыщенного раствора, согласно закону соединяющей прямой CN , пропорционально отрезкам Ce и eN . Соотношение твердых S_1 и S_2 на дне пропорционально отрезкам NS_2 и NS_1 .

Путь, проходимый фигуративной точкой жидкой фазы во время испарения, называется путем изотермической кристаллизации. Он обозначается в диаграмме стрелками по линиям насыщения.

Очевидно, испарение раствора R даст раствор, насыщенный сразу относительно обоих компонентов S_1 и S_2 , которые и будут выпасть одновременно.

Как видно из предыдущего, эвтоника С является пунктом, определяющим всю диаграмму, посему построение последней сводится собственно к точному установлению ее местоположения.

Задачи.

1. Проследить количественно изотермическое испарение 100 гр. раствора М (черт. 141) до точки е, если основные точки диаграммы имеют следующий состав в % %:

М	— 69	H ₂ O;	10	S ₁ ;	21	S ₂
а	— 50	"	;	16	"	34 "
д	— 21	"	;	25	"	54 "
е	— 6	"	;	30	"	64 "
С	— 34	"	;	40	"	26 "

Реш.: Состав точки М: 69 гр. H₂O; 10 гр. S₁; 21 гр. S₂.

Точка а. Удалялась только вода, так что все соли находятся в растворе. На 10 гр. S₁ придется $\frac{50 \cdot 10}{16} = 31,2$ гр. H₂O. Выпарилось 69 — 31,2 = 37,8 гр. H₂O. Осталось системы 100 — 37,8 = 62,2 гр. состава

31,2 гр. H₂O; 10 гр. S₁; 21 гр. S₂.

Точка д. От а до д испаряется вода и выпадает S₂. Все S₁ находится в растворе С. Отсюда вычисляем его вес:

$\frac{10 \cdot 100}{40} = 25$ гр.; S₂ там будет $\frac{25 \cdot 26}{100} = 6,5$ гр. S₂, и воды 25 — (10 + 6,5) = 8,5 гр. H₂O.

Выпарилось воды 31,2 — 8,5 = 22,7 гр. H₂O.

Выпало S₂: 21 — 6,5 = 14,5 гр. S₂.

Всего системы 62,2 — 22,7 = 39,5 гр., состоящей из 14,5 гр. осадка и 25 гр. раствора С состава

8,5 гр. H₂O; 10 гр. S₁; 6,5 гр. S₂.

Точка е. Пусть от д до е выпарилось х гр. H₂O. Тогда осталось системы (39,5 — х) гр. Воды осталось (8,5 — х) гр., и это составляет 6% системы. Вес всей системы

$$\frac{(8,5 - x) \cdot 100}{6} = 39,5 - x. \text{ Откуда } x = \underline{6,5 \text{ гр.}}$$

Осталось системы 39,5 — 6,5 = 33 гр.

Осталось воды 8,5 — 6,5 = 2 гр., и это составляет 34% эвтоники.

Откуда вся эвтоника $\frac{2 \cdot 100}{34} = 5,9$ гр.

Солей там будет $\frac{5,9 \cdot 40}{100} = 2,36$ гр. S₁; $\frac{5,9 \cdot 26}{100} = 1,53$ гр. S₂.

Всего солей в эвтонике 2,36 + 1,53 = 3,9 гр. Да выпало раньше 14,5 гр. S₂. Итого солей, кроме выпавших совместно, 14,5 + 3,9 = 18,4 гр.

Воды и этих солей будет $18,4 + 2 = 20,4$ гр.

Отсюда выпало смеси солей S_1 и S_2 : $33 - 20,4 = 12,6$ гр.

Всего системы 33 гр. Эвтоники 5,9 гр. состава

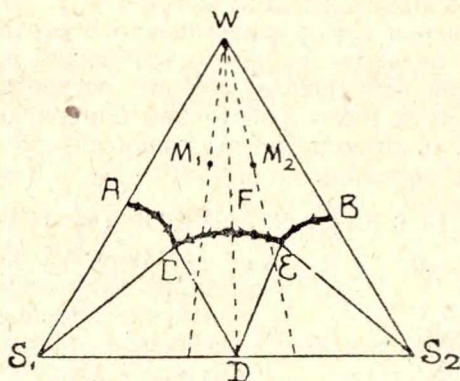
2 гр. H_2O ; 2,36 гр. S_1 ; 1,53 гр. S_2 .

На дне лежит 14,5 гр. S_2 и над ним смесь 12,6 гр. $(S_1 + S_2)$.

§ 129. Диаграммы с двойными солями.

Если компоненты S_1 и S_2 способны образовать безводную двойную соль, то в диаграмме появляется новое поле систем, содержащих данную двойную соль в качестве единственной твердой фазы. В зависимости как от природы компонентов, так и от температуры изо-термы возможны два случая: двойная соль будет устойчива, или же будет разлагаться водой на составные компоненты S_1 и S_2 .

1. Диаграмма с устойчивой двойной солью.



Чертеж 142.

Значение площадей.

AWBECA — ненасыщенные растворы.

ACS₁ — насыщенные растворы состава AC + твердая S₁.

CED — насыщенные растворы состава CE + твердая D.

BES₂ — насыщенные растворы состава BE + твердая S₂.

S₁CD — насыщенный раствор состава C + смесь твердых S₁ и D.

DS₂E — насыщенный раствор состава E + смесь твердых S₂ и D.

Значение линий.

AC — составы растворов насыщенных S₁.

CE — " " " D.

BE — " " " S₂.

Значение точек.

C — инвариантный раствор, конгруэнтен относительно D и S₁.

E — инвариантный раствор, конгруэнтный относительно D и S₂.

D — состав двойной соли.

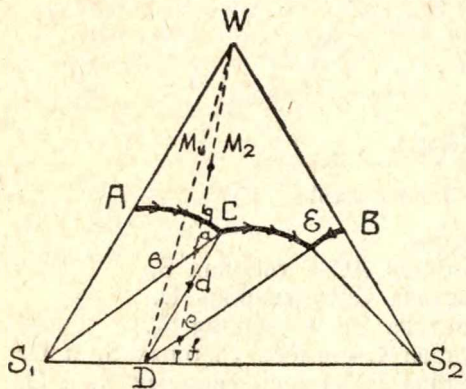
Подобно двухкомпонентным системам, данная диаграмма линий WD делится как бы на две простейших диаграммы из $W-D-S_2$ и $W-D-S_1$ соответственно. Каждая часть диаграммы теперь трактуется как диаграмма без химизма.

Проследим теперь изотермическое испарение растворов M_1 и M_2 . Как только фигуративная точка раствора M_1 дойдет до линии насыщения CE , то из раствора начнет выпадать двойная соль D , и состав насыщенного раствора будет изменяться по направлению к C . Здесь будут выпадать одновременно S_1 и D , и система высохнет при неизменном составе раствора. C —есть инвариантный, конгруэнтный пункт и конечный пункт кристаллизации. Стрелки пути кристаллизации направлены от F к C .

Ясно, что раствор M_2 на линии FE даст также выпадение двойной соли D , однако здесь, согласно закону соединяющей прямой, состав насыщенного раствора будет изменяться по направлению к E . Здесь будут выпадать одновременно D и S_2 , и система высохнет при неизменном составе раствора. E —есть второй инвариантный, конгруэнтный пункт и конечный пункт кристаллизации. Стрелки пути кристаллизации здесь направлены от F к E .

Если фигуративная точка ненасыщенного раствора ляжет точно на прямую WD, то очевидно система даст начало выпадения D в точке F и высохнет при неизменном составе раствора точки F. Т.е. в таком случае мы будем иметь собственно бинарную систему из воды и двойной соли. Т. о. отнюдь не все точки внутри треугольника относятся к тройным системам.

2. Диаграмма с неустойчивой двойной солью.



Чертеж 143.

Линия WD здесь не пересекает линии насыщения двойной соли. Значение площадей и линий такое же, как в предыдущей диаграмме. Точка D дает состав двойной соли.

Рассмотрим изотермическое испарение раствора чистой соли D в воде. Очевидно фигуративная точка раствора будет где-то на линии WD, скажем в M_1 . При испарении воды она попадает на AC—линию насыщения S_1 , но не D, почему и начнется здесь выпадение S_1 , т.е. D разлагается водой на составные части. Состав раствора изменяется по AC, и когда фигуративная точка будет в b, он достигнет состава C.

При дальнейшем испарении выпадает D. Но так как она содержит в своем составе очень много S_1 (отрезок DS_2), то раствор обедняется S_1 , становится относительно его ненасыщенным, и посему часть ранее выпавшего S_1 перейдет в раствор и восстановит его состав. Так будет продолжаться все время, покада фигуративная точка не достигнет D, при чем в это время весь ранее выпавший S_1 перейдет в раствор, и на дне будет лишь одна D.

Т. о. мы видим, что точка С есть инвариантный пункт, но не конгруэнтный, ибо при испарении раствора соль переходит в

раствор. Из диаграммы непосредственно видно, что состав раствора С не может быть выражен положительными количествами тех компонентов, относительно которых он насыщен, т.-е. D и S_1 , ибо точка С лежит вне треугольника WS_1D .

Проследим теперь изотермическое испарение раствора M_2 . Когда фигуративная точка достигнет линии AC, то начнется выпадение S_1 , и состав насыщенного раствора будет изменяться по AC, стремясь к составу С. От а до d будет происходить растворение ранее выпавшего S_1 при неизменном составе раствора С. Система в точке d будет состоять из раствора С и твердого D на дне и, следовательно, весь S_1 будет растворен. Дальнейшее испарение вызовет выпадение D и обеднение раствора компонентом S_1 . Однако теперь компенсировать его убыль нечем, и посему состав раствора будет изменяться по линии CE. Т. о. мы видим, что точка С не является и конечным пунктом кристаллизации.

В точке e раствор достигнет состава E, и дальше начнется одновременное выпадение как D, так и S_2 .

Точка E является инвариантным, конгруэнтным пунктом и конечным пунктом кристаллизации.

Задача.

1. Проследить количественно изотермическое испарение 100 гр. раствора M_2 до точки f, если состав основных точек диаграммы в % % таков:

M ₂ —47	H ₂ O;	33	S ₁ ;	20	S ₂ ;	e—7	H ₂ O;	58	S ₁ ;	35	S ₂
g—36	"	;	40	"	;	f—55	"	;	59	"	35,5 "
a—23	"	;	48	"	;	C—28	"	;	36	"	36 "
d—15	"	;	53	"	;	E—28	"	;	16	"	56 "
D—70 S ₁ ; 30 S ₂ .											

Реш.: Точка g. От M_2 до g удалялась только вода, так что все соли в растворе. На 33 гр. S_1 придется воды $\frac{36 \cdot 33}{40} = 29,7$ гр. H_2O .

Выпарилось $47 - 29,7 = 17,3$ гр.

Осталось системы

$100 - 17,3 = 82,7$ гр. Состав 29,7 гр. H_2O ; 33 гр. S_1 ; 20 гр. S_2 .

Точка a. От g до a испаряется вода и выпадает S_1 . Все S_2 находится в растворе С. Тогда вес раствора $C = \frac{20 \cdot 100}{36} = 55,5$ гр.

S_1 там будет $\frac{55,5 \cdot 36}{100} = 19,98$ гр. S_1 и воды $55,5 - (20 + 19,98) = 15,5$ гр. H_2O .

Испарилось воды $29,7 - 15,5 = 14,2$ гр. H_2O .

Выпало S_1 : $33 - 19,98 = 13$ гр. S_1 .

Всего системы $82,7 - 14,2 = 68,5$ гр., состоящей из 13 гр. S_1 в осадке и 55,5 гр. раствора С состава: 15,5 гр. H_2O ; 20 гр. S_1 ; 20 гр. S_2 .

Точка d. От a до d испаряется вода, растворяется S_1 и выпадает D. В точке d система будет состоять из $H_2O - D - S_2$, ибо все S_1 войдет в D.

Вычислим, сколько получится D из всего S_1 , т.е. из $13 + 20 = 33$ гр. S_1 . Так как S_1 составляет 70% D, то очевидно имеем $\frac{33 \cdot 100}{70} = 47,1$ гр. D. В процентном отношении точка d будет содержать $\frac{53 \cdot 100}{70} = 75,7\%$ D, т.е. $75,7 - 53 = 22,7\%$ S_1 должно пойти на образование D. Тогда ее останется $32 - 22,7 = 9,3\%$.

Состав точки d в новых компонентах:

15% H_2O ; 9,3% S_2 ; 75,7% D.

Отсюда вес системы $\frac{47,1 \cdot 100}{75,7} = 62,2$ гр. Испарилось воды $68,5 - 62,2 = 6,3$ гр. H_2O . Осталось воды $15,5 - 6,3 = 9,2$ гр. H_2O .

Тогда вес раствора $C = \frac{9,2 \cdot 100}{28} = 32,8$ гр. Отсюда, на дне лежит $62,2 - 32,8 = 29,4$ гр. D.

В процентном отношении раствор C будет содержать $\frac{36 \cdot 100}{70} = 51,4\%$ D, т.е. $51,4 - 36 = 15,4\%$ S_2 должно пойти на образование D. Тогда ее останется $36 - 15,4 = 20,6\%$ S_2 .

Состав раствора C в новых компонентах:

28% H_2O ; 20,6% S_2 ; 51,4% D.

Тогда он содержит $\frac{32,8 \cdot 20,6}{100} = 6,75$ гр. S_2 и $\frac{32,8 \cdot 51,4}{100} = 16,85$ гр. D.

Всего системы 62,2 гр., состоящей из 29,4 гр. D в осадке и 32,8 гр. раствора C состава: 9,2 гр. H_2O ; 6,75 гр. S_2 ; 16,85 гр. D.

Точка e. От d до e испарялась вода и выпадала D. Перечислим состав E на D и S_2 :

$$\frac{16 \cdot 100}{70} = 22,8\% \text{ D}; 22,8 - 16 = 6,8; 56 - 6,8 = 49,2\% \text{ } S_2.$$

Т.е. 28% H_2O ; 22,8% D; 49,2% S_2 .

Все S_2 в растворе E. Отсюда его вес: $\frac{6,75 \cdot 100}{49,2} = 13,7$ гр.

В нем: $\frac{13,7 \cdot 28}{100} = 3,8$ гр. H_2O ; $\frac{13,7 \cdot 22,8}{100} = 3,1$ гр. D и

$$13,7 - (3,8 + 3,1) = 6,8 \text{ гр. } S_2.$$

Выпарилось воды $9,2 - 3,8 = 5,4$ гр. H_2O . Осталось системы $62,2 - 5,4 = 56,8$ гр.

Всего D в осадке $56,8 - 13,7 = 43,1$ гр. Выпало D : $43,1 - 29,4 = 13,7$ гр. D .

Всего системы 56,8 гр., состоящей из 43,1 гр. D в осадке и 13,7 гр. раствора E состава: 3,8 гр. H_2O ; 3,1 гр. D ; 6,8 гр. S_2 .

Точка f . От e до f испаряется вода и выпадают S_2 и D . Состав точки f в компонентах D и S_2 будет

$$\frac{59 \cdot 100}{70} = 84,3\% D; 84,3 - 59 = 25,3; 35,5 - 25,3 = 10,2\% S_2 \text{ и } 5,5\% H_2O.$$

Если испарилось x гр. H_2O , то системы осталось $(56,8 - x)$ гр. Воды осталось $(3,8 - x)$ гр. и это составляет $5,5\%$ системы. Отсюда

$$\frac{(3,8 - x) \cdot 100}{5,5} = 56,8 - x; x = 0,74 \text{ гр. } H_2O.$$

Осталось системы $56,8 - 0,74 = 56$ гр. Осталось воды $3,8 - 0,74 = 3$ гр. H_2O .

$$\text{Отсюда вес раствора } E = \frac{3 \cdot 100}{28} = 10,7 \text{ гр.}$$

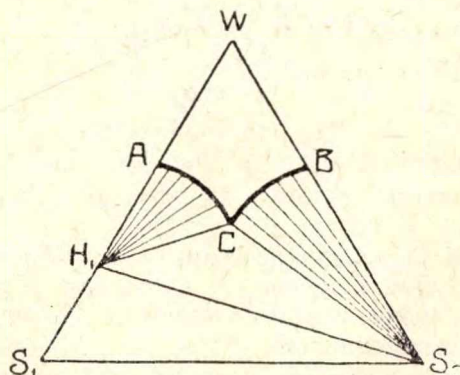
$$\text{В нем } D = \frac{10,7 \cdot 22,8}{100} = 2,44 \text{ гр. } D \text{ и } 10,7 - (2,44 + 3) = 5,3 \text{ гр. } S_2.$$

Выпало D : $3,1 - 2,44 = 0,66$ гр. D ; и S_2 : $6,6 - 5,3 = 1,5$ гр. S_2 .

Всего системы 56 гр., состоящей из 43,1 гр. D , над которым находится смесь из 0,66 гр. D и 1,5 гр. S_2 ; и 10,7 гр. раствора E состава: 3 гр. H_2O ; 2,44 гр. D ; 5,3 гр. S_2 .

§ 130. Диаграммы с гидратами.

Если один из компонентов образует гидрат, то на диаграмме появляется новое поле систем, содержащих данный гидрат в виде твердой фазы.



Чертеж 144. Диаграмма с устойчивым гидратом.

Значение площадей.

WACB—ненасыщенные растворы.

ACH₁—насыщенные растворы + гидрат Н₁.

BCS₂— " " + твердая S₂.

H₁CS₂—раствор C + смесь Н₁ и S₂.

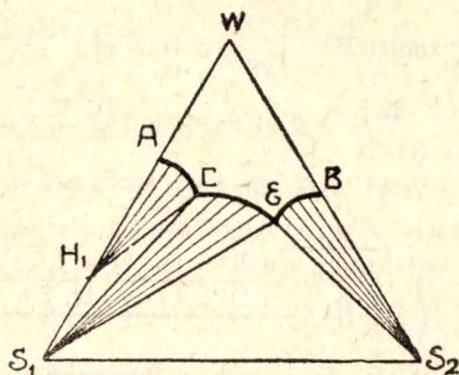
H₁S₁S₂—смеси твердых Н₁, S₁ и S₂.

Площадь HS₁S₂ не содержит жидкой фазы, ибо вся вода связана гидратом Н₁.

Точка Н₁—есть концентрация, водного раствора, насыщенного гидратом Н₁.

Точка С—есть инвариантный, конгруэнтный пункт и конечный пункт кристаллизации.

В некоторых случаях получившийся гидрат обладает столь малой прочностью, что прибавление в систему второй соли его разрушает, ибо нужна вода для растворения этой второй соли. Однако при этом часто эта вторая соль сама гидратов не дает.



Чертеж 145. Диаграмма с непрочным гидратом.

Значение площадей.

WACEB—ненасыщенные растворы.

ACH₁—насыщ. раствор + гидрат Н₁.

CES₁— " " + твердая S₁.

BES₂— " " + твердая S₂.

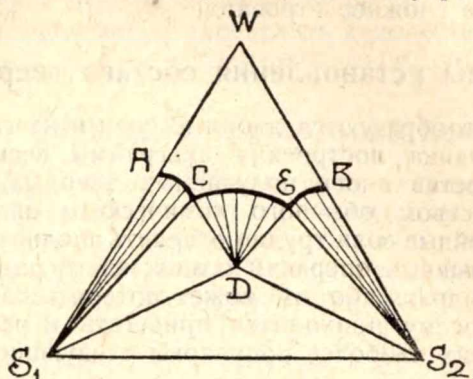
H₁CS₁—раствор C + смесь твердых (Н₁ + S₁).

S₁ES₂—раствор E + смесь твердых (S₁ + S₂).

Точка С здесь, аналогично диаграмме (черт. 143), есть инвариантный но не конгруэнтный пункт, и не является пунктом конечной кристаллизации. Так что испарение систем площади H₁CS₁ сопровождается выпадением S₁ и растворением Н₁.

Точка Е есть обычный инвариантный, конгруэнтный пункт и конечный пункт кристаллизации.

Если двойная соль D образует гидрат, то фигуративная точка данного тройного соединения будет лежать внутри треугольника.



Чертеж 146. Диаграмма с тройным соединением.

Значение площадей.

WACEB—ненасыщенные растворы.

ACS₁—насыщен. раствор + S₁.

CED— " " + D.

BES₂— " " + S₂.

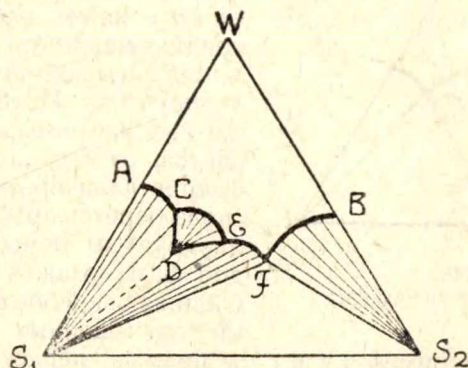
S₁CD—раствор C + твердые (S₁ + D).

DES₂—раствор E + твердые (D + S₂).

S₁DS₂—смеси твердых (S₁ + D + S₂).

Точки C и E здесь обычные инвариантные и конгруэнтные пункты.

В случае образования тройного соединения возможно наличие в системе нескольких растворов, насыщенных относительно одних и тех же компонентов.



Чертеж 147. Диаграмма с тремя инвариантными пунктами.

Здесь инвариантные растворы C и E оба насыщены относительно гидрата двойной соли D и компонента S₁.

Как число двойных солей, так и различных гидратов вообще в системах может быть очень велико, отчего реальные диаграммы часто имеют весьма сложное строение.

§ 131. Методы установления состава твердой фазы.

Если в системе образуются двойные соли и их гидраты, то экспериментальная методика построения диаграммы весьма усложняется в силу того, что состав вновь получаемых твердых фаз невозможно установить посредством обычного химического анализа. Это объясняется тем, что двойные соли трудно отделить вполне от маточного раствора, ибо от промывных операций осадок часто разлагается. Опасно также и сушить гидрат, ибо он может потерять часть кристаллизационной воды. Посему приходится прибегать к различным косвенным методам. Из них наиболее популярны следующие три:

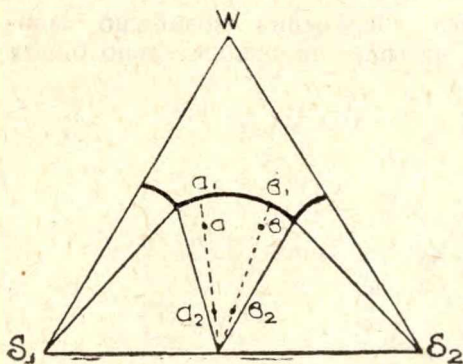
1. Метод остатка Шрейнемакера.

После того, как в системе установится равновесие, дают осадку отстояться и снимают маточный раствор как можно полнее. Осадок с небольшой частью маточного раствора называется остатком. Анализируют теперь обычно как маточный раствор, так и весь остаток, переведя в нем осадок в раствор прибавлением воды. Фигуративная точка раствора дает местоположение линии насыщения, а фигуративная точка остатка ляжет где-то вблизи состава осадка. Если обе точки соединить прямой линией, то, согласно закону соединяющей прямой, фигуративная точка состава твердой фазы должна лежать на данной линии. Если произведем два эксперимента, то пересечение таких прямых и даст состав твердой фазы.

Здесь a и b суть фигуративные точки целых систем, a_1 и b_1 — их насыщенных растворов, и a_2 и b_2 — соответствующих остатков.

2. Метод Бенкрофта (Bancroft).

Он также основан на законе соединяющей прямой. Отбирается проба насыщенного раствора и анализируется. Потом другая проба того же раствора несколько охлаждается, отчего часть твердой фазы выкристалливывается, и отсюда снова берется проба раствора и анализируется. Ясно, что состав твердой фазы должен лежать на линии, соединяющей обе фигуративные точки насыщенных растворов. Как



Черт. 148.
Метод остатка Шрейнемакера.

и прежде, два эксперимента дают две прямых, пересекающихся в точке состава твердой фазы.

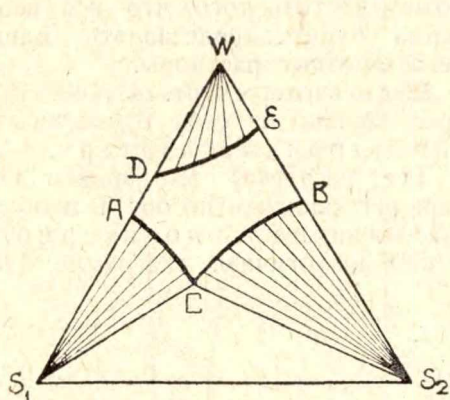
3. Метод Кемерона (Cameron).

Здесь в систему прибавляют небольшое количество какого-либо вещества, которое легко открыть анализом (напр. соли Ag , Ba и др.).

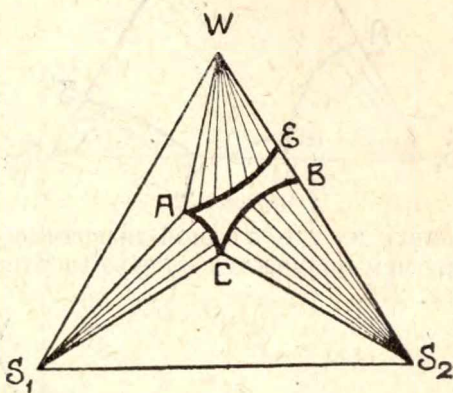
и которое служит индикатором. После наступления равновесия отфильтровывают твердую фазу и анализируют ее, не отмывая от маточного раствора. Зная содержание в растворе индикатора и содержание его в отжатом осадке, легко определить количество оставшегося маточного раствора, а отсюда и вычислить точно состав твердой фазы.

§ 132. Политерма треугольной диаграммы.

Диаграмма черт. 141 стр. 226 является простейшей изотермой при некоторой „средней“ температуре—в промежутке от нуля приблизительно до $50-60^{\circ}$. Ниже нуля в диаграмме появляется поле систем, содержащих в качестве твердой фазы лед, при чем поля насыщения солями несколько увеличиваются вследствие понижения растворимости.



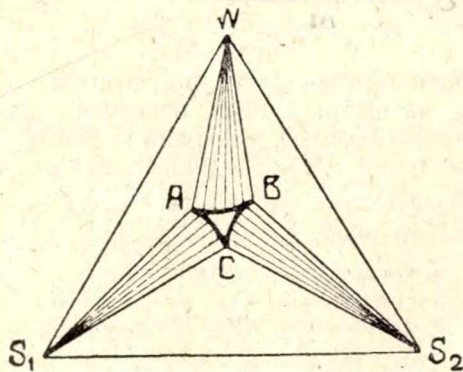
Черт. 149.



Черт. 150.

При более низкой температуре точки A и D сближаются и отступят от линии WS_1 (черт. 150). В диаграмме появляется новое поле WAS_1 систем, состоящих из раствора A и смеси льда и S_1 . Для ненасыщенных растворов остается поле $BCAE$.

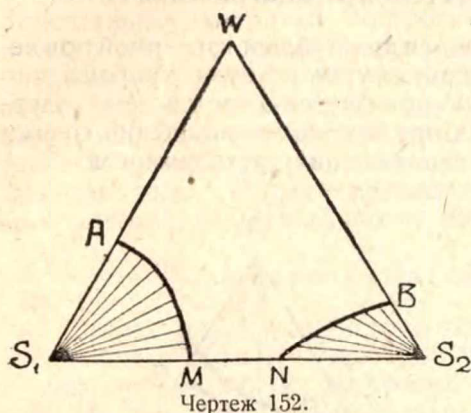
При дальнейшем понижении температуры сближаются также и точки B и E и отступают от линии WS_2 .



Черт. 151.

Системы поля WBS_2 состоят из раствора В и смеси льда и соли S_2 . Ненасыщенные растворы остаются в поле ABC. Наконец, при дальнейшем понижении температуры в системе не будет никаких жидких фаз.

Повышение температуры от изотермы черт. 141 даст увеличение растворимости солей и расширение поля ненасыщенных растворов. Точка С приближается к линии S_1S_2 и наконец раздваивается на М и N.

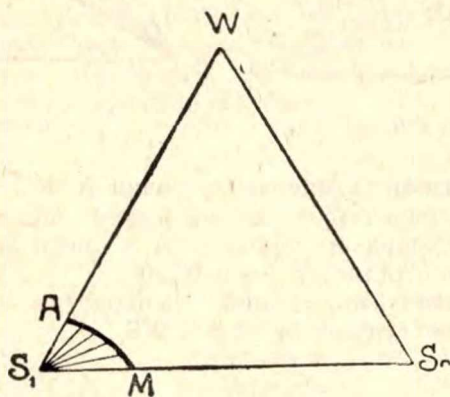


Чертеж 152.

При более высокой температуре одна из твердых фаз не будет существовать, и останется лишь одно поле насыщения (чертеж 153). И наконец как повышением температуры, так и увеличением давления (во избежание испарения воды) можем достичь того, что вся изотерма будет представлять одни ненасыщенные растворы.

Шесть изотерм черт. 141, 149—153 представляют из себя основные типы тройных изотерм.

Все изотермы мы можем теперь расположить по оси Т и объединить их т. о. в одной диаграмме, которая называется политермой, при чем получается фигура (чертеж 154), аналогичная диаграмме 128 стр. 216.



Чертеж 153.

На каждой грани призмы здесь образуются соответственные бинарные диаграммы: на грани CS_1S_2F нанесена диаграмма плавкости системы S_1-S_2 с эвтектикой D, на грани CS_1WA —диаграмма S_1-H_2O с эвтектикой В и на грани AWS_2F —диаграмма S_2-H_2O с эвтектикой E.

Значение элементов политермы.

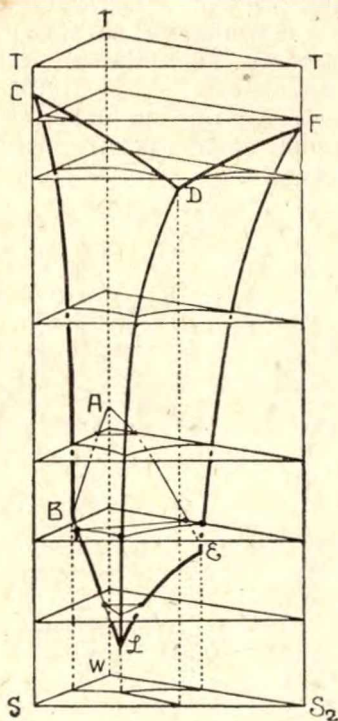
CDLB—	поверхность насыщения	S_1 .
FELD—	"	" S_2 .
ABLE—	"	" льдом.
DL—	линия выпадения эвтектики	D.
EL—	"	" E.
BL—	"	" B.

Точка L—есть тройная эвтектика.

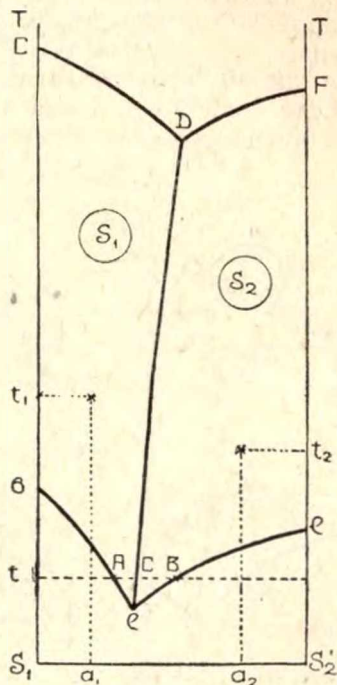
§ 133. Проекции политерм.

Сами политермы являются весьма громоздкими и неудобными для практического использования, ибо по ним возможна лишь качественная ориентировка. На практике пользуются обычно их проекциями. Проекции бывают ортогональные, т.е. полученные проведением параллельных линий, и клинографические, где проектирующие линии идут пучком. Ортогональные проекции тройных диаграмм рассмотрены в § 126 стр. 217.

Клинографические проекции, предложенные Ле-Шателье и разработанные Енеке (Jäneske), строятся следующим образом: политерма проектируется на грань TS_1S_2T линиями, параллельными основанию и идущими из ребра TW . Для простейшей политермы предыдущего § получается следующая проекция:



Чертеж 154.



Чертеж 155.

CDF дает диаграмму плавкости, которая собственно уже была на грани TS_1S_2T . Эвтектика В грани TS_1WT спроектируется в точку b , эвтектика Е грани TWS_2T — в точку e и наконец тройная эвтектика в точку l внутри диаграммы. Линии dl , bl и le суть проекции соответствующих эвтектических линий.

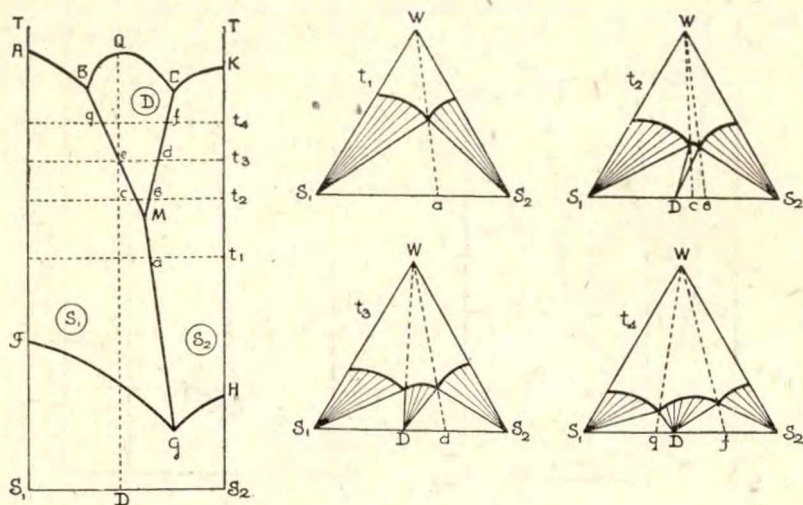
Такая проекция дает нам полное осведомление о возможном химизме между водой и солями S_1 и S_2 при любой температуре, и кроме того мы получаем возможность по температуре и по соотношению солей S_1 и S_2 в системе сделать заключение о природе твердых фаз насыщенных растворов. Недостатком ее является отсутствие указаний относительно содержания воды в интересующих нас системах.

Если мы имеем систему, содержащую S_1 и S_2 в отношении a_1S_2/a_1S_1 , то проекция говорит нам, что при температуре t_1 раствор будет насыщен солью S_1 , ибо фигуративная точка попадает в поле $CDIb$. Аналогичное соотношение солей S_1 и S_2 , равное a_2S_2/a_2S_1 при температуре t_2 даст раствор, насыщенный S_2 . Ясно, что линия Dl характеризует системы, насыщенные одновременно обеими солями, bl — солью S_1 и льдом, и le — льдом и солью S_2 .

Изотерма t , пересекающая все три линии, отвечает черт. 151 с аналогичным обозначением инвариантных растворов.

Подобная проекция, понятно, может быть построена и непосредственно из экспериментальных данных перечислением результатов анализов насыщенных растворов на процентное содержание отдельных солей в их сумме ($S_1 + S_2$).

Если соли S_1 и S_2 могут дать двойную соль D , то последняя в растворе может быть устойчивой при высоких температурах, устойчивой при низких температурах или же устойчивой на всем температурном промежутке существования раствора. Термодинамические условия реакции образования соли D в последнем случае определяются наклоном линий, ограничивающих поле насыщения данной двойной солью. Если соль D устойчива в растворе лишь при высоких температурах, то проекция имеет следующий вид.



Чертеж 156.

Значение площадей.

ABMGF — растворы, насыщенные S_1 .
 SKHGM — " " S_2 .
 BCM — " " D .

Значение линий.

ABCK — есть диаграмма плавкости системы из двух солей S_1 и S_2 .
 Точка Q — температура плавления двойной соли, и D — ее состав.
 В — эвтектика из S_1 и D; C — эвтектика из S_2 и D.

BM—	соотношения S_1 и S_2 в растворах, насыщенных S_1 и D.
MC—	" " " " " " " " S_2 и D.
MG—	" " " " " " " " S_1 и S_2 .
FG—	" " " " " " " " S_1 и льдом.
GH—	" " " " " " " " S_2 и льдом.

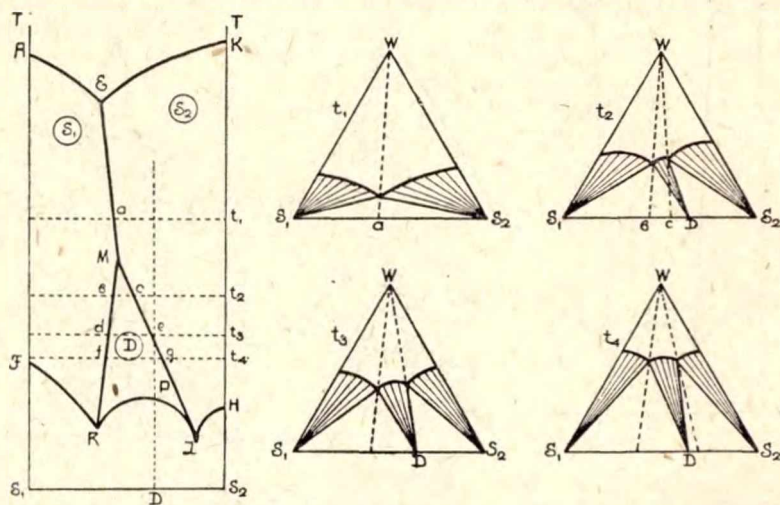
Значение точек:

F—эвтектика из льда и S_1 .H— " " " " S_2 .G—тройная эвтектика из S_1 , S_2 и льда.

M—точка превращения двойной соли.

Температурный интервал MQ называется интервалом существования раствора двойной соли, ибо вне этих температур она не может существовать в растворе, интервал Qt_3 —интервалом простого растворения, ибо здесь соль растворяется без разложения водой, Mt_3 —интервалом разложения, ибо на этом участке двойная соль разлагается при растворении.

Если соль D устойчива в растворе при низких температурах, то проекция имеет следующий вид:



Чертеж 157.

Значение площадей:

AEMRF—растворы, насыщенные S_1 .EKHLM— " " " " S_2 .

RML— " " " " D.

Значение линий:

AEK—диаграмма плавкости солей S_1 и S_2 .EM—растворы, насыщенные S_1 и S_2 .MR— " " " " S_1 и D.ML— " " " " S_2 и D.FR— " " " " S_1 и льдом.

RL— " " " " D и льдом.

LH— " " " " S_2 и льдом.

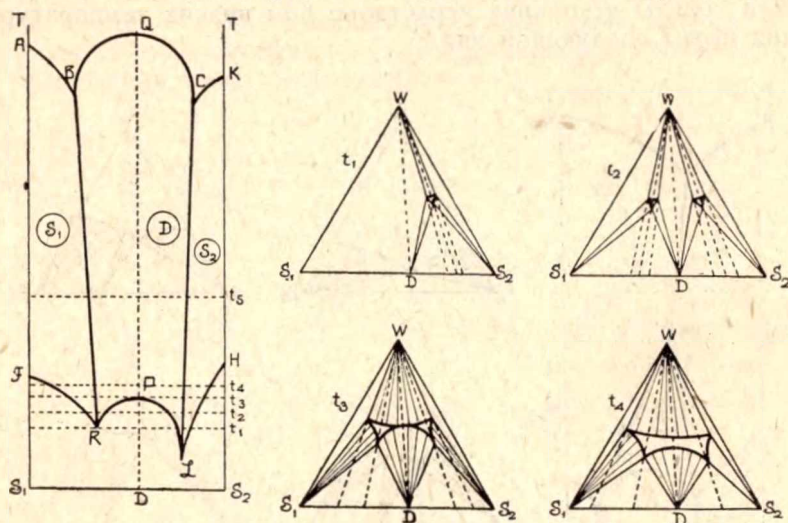
Значение точек:

- E—эвтектика диаграммы плавкости S_1 и S_2 .
 F—эвтектика из S_1 и льда.
 H— " из S_2 и льда.
 R— " из S_1 , льда и D.
 L— " из D, льда и S_2 .
 P— " из D и льда.
 M—точка превращения соли D.

Значение интервалов:

- LM—интервал существования.
 Mt_3 — " разложения.
 t_3P — " простого растворения.
 PL— " индифферентный, ибо в этом промежутке одна соль D и не растворяется, и не разлагается.

Если соль D устойчива в растворе на всем промежутке температур существования раствора, то диаграмма имеет следующий вид:



Чертеж 158.

Аналогично бинарной диаграмме, она линией QD делится как бы на две элементарных диаграммы: AD—система S_1 - D и KD—система S_2 - D.

Значение площадей:

- ABRF—растворы, насыщенные S_1 .
 BCLR— " " D.
 KCLH— " " S_2 .

Значение линий:

- ABQCK—диаграмма плавкости S_1 - S_2 .
 BR—растворы, насыщенные S_1 и D.
 CL— " " S_2 и D.
 FR— " " S_1 и льдом.
 RPL— " " D и льдом.
 LH— " " S_2 и льдом.
 QP— " " D.

Значение точек:

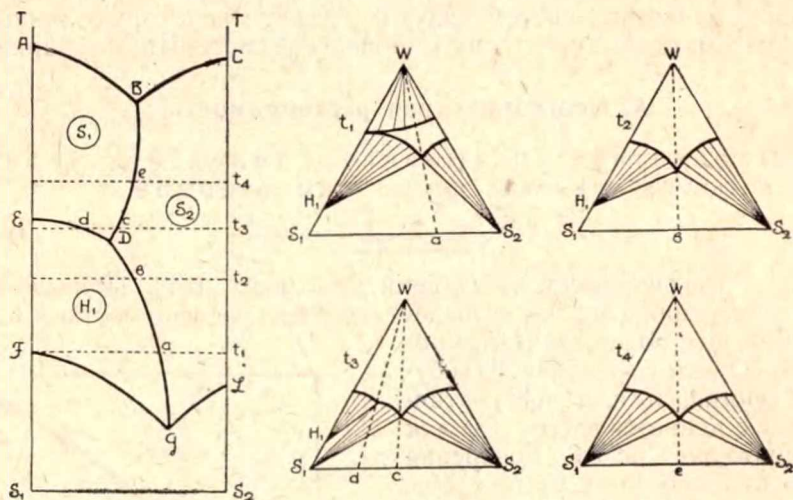
- В—эвтектика из S_1 и D.
 С— " из S_2 и D.
 Q—температура плавления D.
 F—эвтектика из S_1 и льда.
 P— " из D и льда.
 H— " из S_2 и льда.
 R— " из S_1 , льда и D.
 L— " из D, льда и S_2 .

Значение интервалов:

- LQ—интервал существования.
 PQ— " простого растворения.
 LP— " индифферентный.

Из приведенных трех проекций ясно, что для того, чтобы ориентироваться в возможном химизме между водой и двумя данными солями, необходимо построить несколько изотерм—по крайней мере три, напр. при 0° , 30° и $\sim 50^\circ$.

Если одна из солей дает неустойчивый гидрат, то получается следующая проекция:



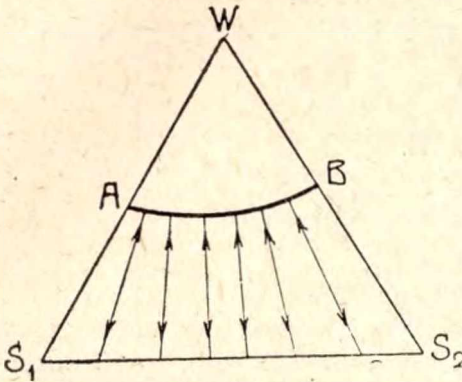
Чертеж 159.

В точке E начинается образование на изотерме площади насыщения гидратом, и в точке D эта площадь как раз вытеснит площадь насыщения S_1 . Точки D и E могут быть или обе эвтектиками, или обе точками превращения.

§ 134. Диаграммы с твердыми растворами.

Если две соли тройной системы могут образовать твердые растворы, то, подобно бинарным системам, здесь возможны два случая: неограниченной и ограниченной растворимости солей друг в друге.

Простейшая изотерма для неограниченной растворимости имела бы следующий вид:



Чертеж 160.

Здесь соединяющие линии не идут в одну точку химического индивидуума, а соединяют насыщенные растворы с твердыми растворами, с которыми они находятся в равновесии.

Так как внутри категории как неограниченной, так и ограниченной растворимости возможны различные градации, то равновесные состояния изображаются на особых графиках, дающих соотношения солей в жидкой и твердой фазах. Обозначим через $C_{ж}$ процентное содержание компонента S_1 в общем количестве солей, нахо-

дящихся в жидкой фазе (так что это отнюдь не концентрация) и через C_t — процентное содержание компонента S_1 в твердой фазе, находящейся с данной жидкой фазой в равновесии (на чертежах $C_{лиq.}$ и $C_{sol.}$). Если теперь откладывать $C_{ж}$ на ординате и C_t на абсциссе, то точки равновесных систем дадут на графике некоторую линию, ход которой весьма остро характеризует поведение системы при выпаривании.

А. Неограниченная растворимость.

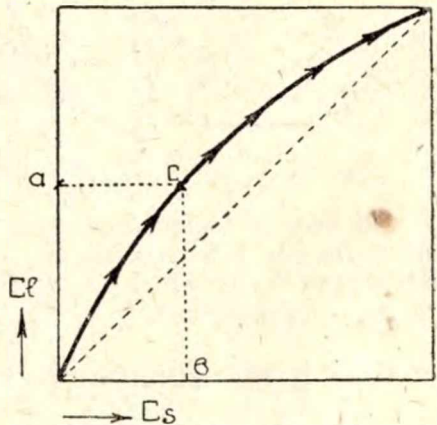
I. Процентное содержание компонента S_1 всегда выше в солях жидкой фазы, чем твердой.

$$C_{ж} > C_t.$$

Тогда график имеет следующий вид (черт. 161). При изотермическом испарении системы выпадает твердый раствор состава B, имеющий меньшее содержание компонента S_1 . От этого жидкая фаза будет им обогащаться, и фигуративная точка с двинется вверх. Так как в продолжение всего испарения система будет состоять из двух фаз, то очевидно она пойдет по кривой к правому верхнему углу, где все и высохнет. Здесь нет ни конгруэнтного пункта, ни конечного пункта кристаллизации.

Чем выпуклее кривая, тем возможны большие изменения состава твердой фазы при фракционированной кристаллизации.

II. Содержание S_1 в солях жидкой фазы выше только в известных пределах состава системы. В остальных



Чертеж 161.

случаях оно будет в жидкой фазе ниже, чем в твердой. Существует такой состав системы, при котором содержание S_1 будет одинаково в солях как жидкой, так и твердой фазы.

$$C_{ж} > C_t; C_{ж} = C_t; C_{ж} < C_t.$$

Так как точка Q лежит на диагонали, то очевидно здесь $C_{ж} = C_t$.

По прежнему испарение систем ниже Q даст движение фигуративной точки вверх к Q . Испарение системы a , соли жидкой фазы которой содержат S_1 в меньшей пропорции, чем твердой, даст твердую фазу состава b .

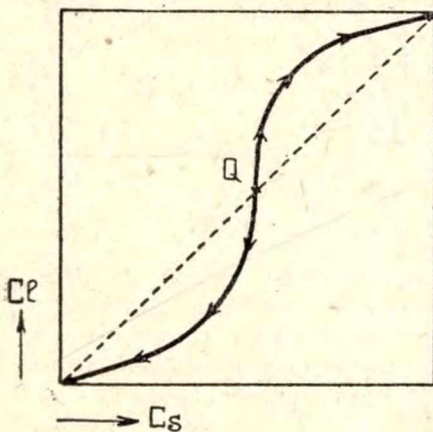
Так как твердая фаза содержит S_1 в большем количестве, чем жидкая фаза, то последняя будет им обедняться, и посему фигуративная точка двинется вниз к Q .

Т. о. точка Q есть конгруэнтный пункт и конечный пункт кристаллизации.

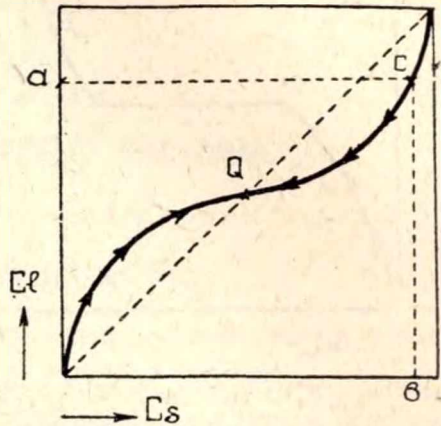
III. Случай обратный предыдущему. Здесь содержание S_1 в солях жидкой фазы в известных пределах ниже, чем в твердой фазе. В остальных случаях оно будет в жидкой фазе выше, чем в твердой.

Здесь также существует состав, при котором содержание S_1 будет одинаково в солях как жидкой, так и твердой фазы.

$$C_{ж} < C_t; C_{ж} = C_t; C_{ж} > C_t.$$



Чертеж 163.



Чертеж 162.

Отношения обратны предыдущему. Ясно, что Q есть конгруэнтный пункт, но не конечный пункт кристаллизации. Однако, если случайно фигуративная точка попадет на Q , то при испарении состав жидкой и твердой фазы не будет меняться, и система высохнет при соотношениях данной точки.

В. Ограниченная растворимость.

Система имеет два твердых раствора: α —раствор S_2 в S_1 и β —раствор S_1 в S_2 .

I. Содержание S_1 в α -растворе меньше, чем в солях равновесной жидкой фазы, в β -растворе—больше.

$$C_{T\alpha} < C_{ж}; C_{T\beta} > C_{ж}.$$

Здесь точка а есть содержание S_1 в солях жидкой фазы, находящейся в равновесии с α -насыщенным + β -насыщенным твердыми растворами. Такая жидкая фаза будет конгруэнтным раствором.

Точка b по оси C_T дает состав α -насыщенного и с— β -насыщенного растворов.

При изотермическом испарении фигуративные точки ниже прямой bc движутся к b и выше—движутся к c. Данная диаграмма является наиболее часто встречающейся на практике.

II. Содержание S_1 всегда больше в жидкой фазе.

$$C_{T\alpha} < C_{ж}; C_{T\beta} < C_{ж}.$$

Точка b дает состав α -насыщенного и точка c— β -насыщенного раствора.

При изотермическом испарении системы α выпадает твердая

фаза состава d, и фигуративная точка двинется вверх к b.

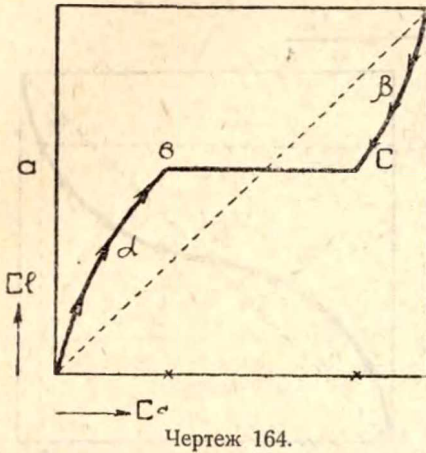
Здесь начнется превращение твердой фазы α в твердую фазу β , при чем при испарении состав жидкой фазы не будет изменяться.

Когда все α исчезнет, фигуративная точка двинется к верхнему углу. Здесь нет ни конгруэнтного пункта, ни конечного пункта кристаллизации, ибо жидкая фаза состава e инконгруэнтна.

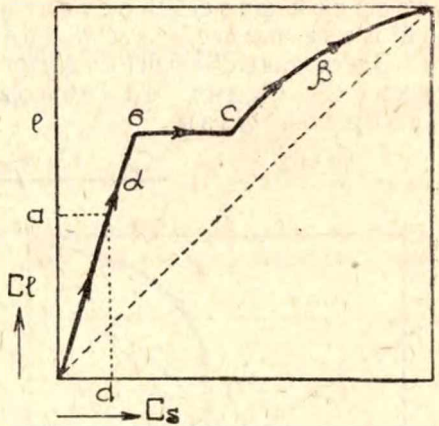
При изменении температуры как ход, так и категория кривых равновесия начнет изменяться, при чем разделы A и B могут переходить друг в друга. Так, при повышении температуры горизонтальные участки черт. 164 и 165 уменьшаются, и диаграммы приближаются к черт. 162 и 161.

В то же время при сильной выпуклости кривой черт. 161 там может появиться горизонтальный участок.

Образование твердых растворов может иметь также место и у гидратов, и двойных солей. Если гидраты дают твердые растворы, то количество кристаллизационной воды всегда отвечает стехиометрическим соотношениям, т.е. вода не является самостоятельным компонентом. Неограниченные твердые растворы дают лишь гидраты с одинаковым числом H_2O и кристаллографическим сходством. Гидрат и не гидрат также могут дать неограниченные твердые растворы. При разном содержании H_2O обычно получают две серии ограниченных твердых растворов.



Чертеж 164.



Чертеж 165.

Четырехкомпонентные системы.

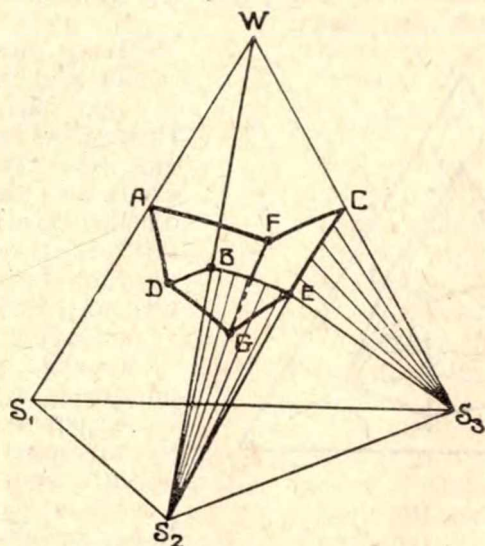
1. Системы из трех солей с общим ионом и воды.

§ 135. Графический метод.

Для изображения систем из трех солей с общим ионом и воды применяется правильный тетраэдр.

Вершины его будут представлять чистые компоненты, ребра—системы из двух соответственных компонентов и грани—системы трехкомпонентные. Система из четырех компонентов будет иметь фигуративную точку внутри тетраэдра. Подобно предыдущему, линия, соединяющая фигуративную точку с вершиной воды, дает путь изменения состава системы при изотермическом испарении. Благодаря правильности тетраэдра она будет рассекать все линии, параллельные основанию и лежащие в одной с ней плоскости, на отрезки одинаковой пропорциональности, т.-е. и здесь будет вполне соблюдаться закон соединяющей прямой.

Для простейшего случая системы, не имеющей ни химизма, ни твердых растворов, получается следующая диаграмма:



Чертеж 166.

Значение пространственных областей.

WAFCEBDG—ненасыщенные растворы.

 S_1 AFGD—насыщенный раствор $+ S_1$. S_2 DBEG— " " $+ S_2$. S_3 CFGE— " " $+ S_3$. S_1S_2 DG— " " $+ (S_1 + S_2)$. S_2S_3 EG— " " $+ (S_2 + S_3)$. S_1S_3 FG— " " $+ (S_1 + S_3)$. $S_1S_2S_3$ G— " " $+ (S_1 + S_2 + S_3)$.

Значение площадей.

AFDG—насыщение S_1 .BEGD— " S_2 .FCEG— " S_3 .

Значение линий.

DG—насыщение $S_1 + S_2$.EG— " $S_2 + S_3$.FG— " $S_1 + S_3$.

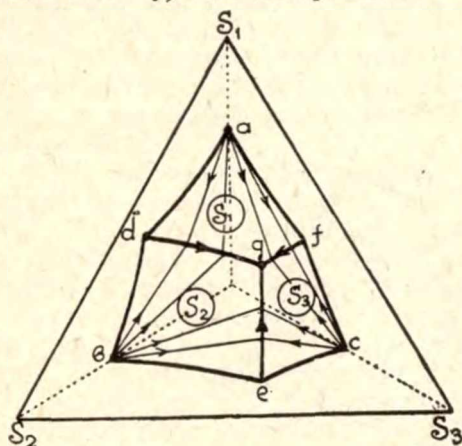
Точка G есть раствор, насыщенный всеми тремя солями.

Значение площадей, линий и точек на поверхности тетраэдра трактуется по тройным диаграммам.

§ 136. Проекция простейшей диаграммы.

Для практического пользования пространственная модель, дающая лишь качественные соотношения, не является удобной и поэтому здесь строят ее проекции. Для полной иллюстрации всей модели необходимо по крайней мере две проекции, которые строятся следующим образом:

1. Вся поверхность насыщенных растворов проецируется ортогонально на основание тетраэдра, при чем в простейшем случае получается следующая диаграмма.



Чертеж 167.

Здесь значение площадей, линий и точек такое же, как и у пространственной модели. Проведены соединяющие линии, по условиям проецирования несколько отличающиеся от прямых, и стрелками указаны пути кристаллизации. Проекция не дает содержания воды в растворах.

Конечно, она может быть построена и непосредственно из экспериментальных данных. Чисто геометрические особенности правильного тетраэдра указывают нам, что если точка N внутри его имела состав

$$x\% S_1; y\% S_2; z\% S_3; t\% H_2O,$$

то ее проекция p на основание будет иметь координаты

$$(x + t/3)S_1; (y + t/3)S_2; (z + t/3)S_3.$$

И здесь довольно часто пользуются клинографическим методом Енеке, при чем проектирующие линии идут из вершины W .

Эта проекция удобнее первой, ибо здесь пути кристаллизации суть прямые линии, что является весьма важным преимуществом, и кроме того эти изотермы могут быть сопоставлены в политерму.

2. Тетраэдр ставится на ребро S_2S_3 так, чтобы ребро WS_1 было параллельно подставке, и поверхность насыщенных растворов проектируется ортогонально на подставку (чертеж 169).

Эта проекция также может быть построена непосредственно из экспериментальных данных. Если внутри тетраэдра точка N имела состав

$$x\%S_1; y\%S_2; z\%S_3; t\%H_2O,$$

то ее проекция p будет иметь расстояния от осей S_2S_3 и WS_1 следующие:

$$a = \frac{t-x}{2} \text{ и } b = \frac{z-y}{2}.$$

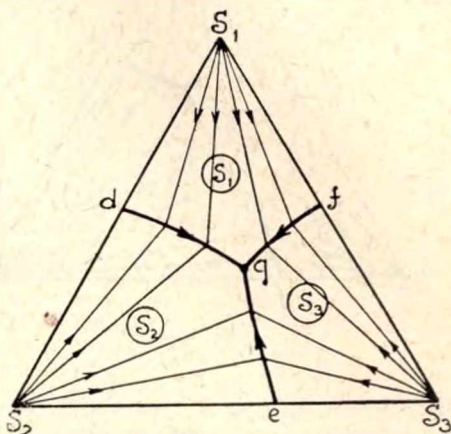
Если эти величины будут отрицательны, то они отсчитываются: a —влево от S_3 и b —вниз от W .

§ 137. Диаграммы с химизмом.

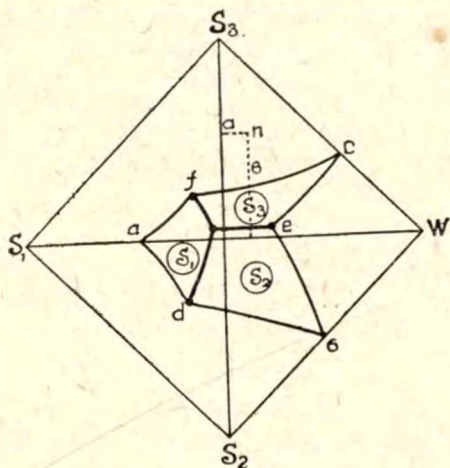
В случае образования гидратов или двойных солей диаграммы видоизменяются принципиально так же, как и тройные. Проекция Енеке с конгруэнтной двойной солью имеет следующий вид (чертеж 170).

Здесь D есть состав двойной соли из S_1 и S_2 . Проведение

соединяющие линии и стрелками указаны пути кристаллизации. Аналогично стр. 229 черт. 142 здесь имеются два инвариантных, конгруэнтных раствора m и n , являющихся и конечными пунктами кристаллизации. Точка z также является инвариантной, конгруэнтной и конечным пунктом кристаллизации системы $H_2O - D - S_3$.

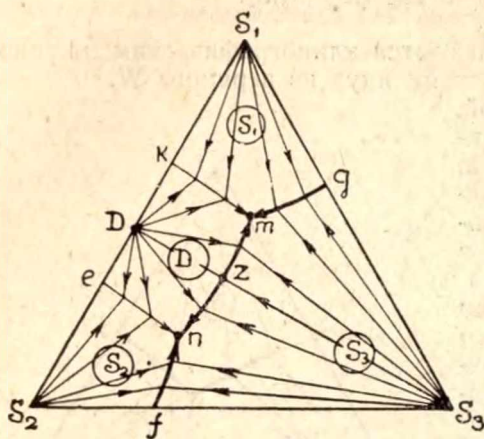


Чертеж 168.



Чертеж 169.

Если двойная соль разлагается водой, то состав D не будет лежать на площади насыщения D (чертеж 171).



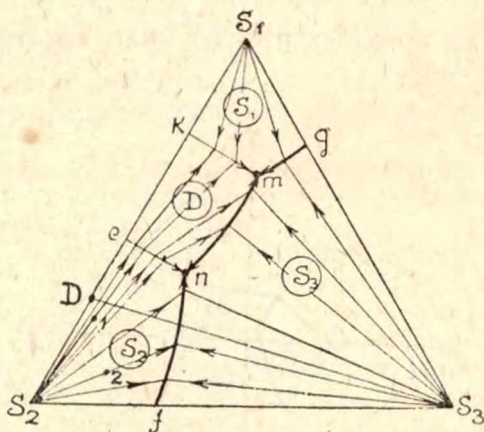
Чертеж 170.

ряться, и вместо него будет выпадать D и S_3 . Когда все S_2 растворится, то фигуративная точка двинется по nm к m ¹⁾. В это время выпадает смесь $D + S_3$. В точке m начнется выпадение всех трех $S_1 + S_3 + D$, и здесь при неизменном составе раствора все высохнет. Любопытно, что если во время испарения удалять выпадающие соли, то фигуративная точка, дойдя до линии ep , вступает прямо на площадь D и идет по ней, минуя инконгруэнтный пункт n , где от нее требуются осадок. Если же она шла перед этим по линии fn и миновать n таким образом не может, то она проходит его без остановки.

Гидраты образуют площади насыщения около соответствующих компонентов и, сравнительно редко встречающиеся, тройные соли—внутри изо-термы.

Если фигуративная точка состава тройного соединения не лежит на площади его насыщения, то здесь также наблюдаются инконгруэнтные пункты (чертеж 172).

Данная проекция Енеке принадлежит реальной диаграмме $H_2O - NaCl - KCl - FeCl_2$, имеющей тройную соль $FeCl_2 \cdot 3KCl \cdot NaCl$ —минерал риннеит. Поверхность насыщения риннеитом есть GHJ , а его состав характеризуется точкой R, так что пути кристаллизации на поверхности GHJ идут из точки R. Так как точка R лежит на



Чертеж 171.

¹⁾ На чертеже все стрелки по линии nm должны идти от n к m .

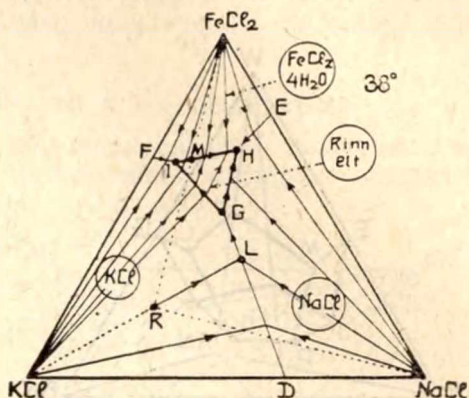
площади KCl, то очевидно водный раствор риннеита при испарении будет выделять KCl, а не риннеит.

Соединяя R с вершинами треугольника, разделим диаграмму на три поля. Инвариантная точка J насыщена FeCl_2 , R и KCl—она лежит внутри соответственного треугольника и посему будет конгруэнтной. Инвариантная точка H насыщена FeCl_2 , R и NaCl и также лежит внутри соответственного треугольника—она конгруэнтна. Точка G насыщена FeCl_2 , NaCl, KCl, но она лежит вне своего треугольника и посему инконгруэнтна.

Линия R—NaCl не пересекает свою линию насыщения GH, и посему пути кристаллизации на ней идут от G к H. То же самое можно сказать и о линии GJ. Линия R— FeCl_2

пересекает свою линию насыщения HJ в точке M и посему здесь, аналогично стр. 250 черт. 170, стрелки идут от M к H и J.

Если мы будем испарять раствор, состав которого лежит на линии DG, то здесь будет выпадать одновременно NaCl + KCl. Когда дойдем до точки G, то начнется выпадение риннеита, обеднение раствора NaCl и KCl и вследствие этого переход в раствор обеих солей. Такие растворы называются дважды инконгруэнтными. Если одна из солей израсходуется раньше другой, то фигуративная точка двинется по линии избыточной соли, т.е. если осталась KCl, то—по GJ, и если остался NaCl—по GH к точкам H и J, которые таким образом являются конечными пунктами кристаллизации. Если испарялся водный раствор чистого риннеита, то все высохнет в точке G, ибо здесь одновременно исчезнут NaCl и KCl и выпарится вся вода.

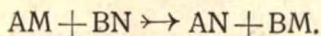


Чертеж 172.

II. Системы из двух разноионных солей и воды.

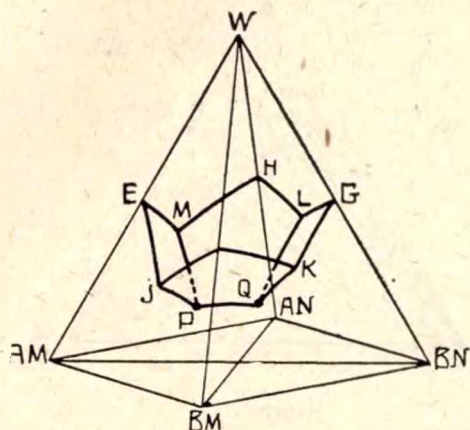
§ 138. Пирамида Левенхерца и ее проекция.

Две разноионные соли в растворе вступают в химическую реакцию и дают еще одну пару солей:



Посему они называются взаимными парами солей. Каждая из четырех солей может быть в виде твердой фазы в осадке. Диаграмма строится на четырехгранной прямоугольной пирамиде, вершина которой представляет чистую воду и углы основания—четыре соответственных соли (чертеж 173).

На каждой грани пирамиды помещается тройная диаграмма из воды и двух солей с общим ионом. Фигуративные точки внутри пирамиды дают четырехкомпонентные системы.



Чертеж 173.

Значение поверхностей.

HMPQL—насыщение AN.
GLQK— " BN.
FKQPJ— " BM.
EMPJ— " AM.

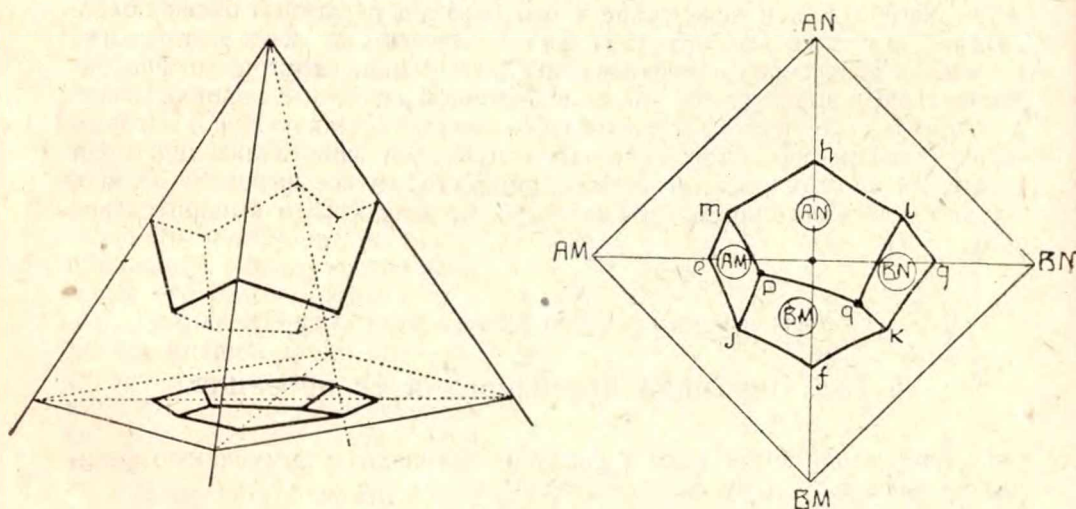
Значение линий.

MP—насыщение $AN + AM$.
LQ— " $AN + BN$.
KQ— " $BN + BM$.
JP— " $AM + BM$.
PQ— " $AN + BM$.

Значение точек.

P—насыщение $AM + AN + BM$
Q— " $AN + BN + BM$.

Для количественных расчетов строят два рода проекций пирамиды на ее основание—ортогональные и клинографические. В первом случае поверхность насыщения проектируется на основание параллельными линиями, при чем для вышерассмотренной изотермы получается следующая диаграмма.



Чертеж 174.

Значение различных элементов диаграммы аналогично пространственной изотерме.

Из диаграммы видно, что при температуре изотермы невозможно получить раствор, насыщенный одновременно солями AM и BN. Такие соли называются несовместимыми.

Такая проекция дает, конечно, только соотношения солей в насыщенных растворах, но не их концентрации. Посему она обычно

сопровождается таблицей, содержащей указания о количестве воды в смесях диаграммы.

Наличие в системе химизма соответственно усложняет диаграмму, что, однако, рассмотрим на более популярной в настоящее время клинографической проекции.

§ 139. Проекция Енеке и их политерма.

Диаграмма Енеке получается проектированием поверхности насыщения на основание пирамиды пучком линий, идущих из вершины W .

Преимущества этой проекции такие же, как и у тройных систем—все соединяющие линии, т.е. все пути кристаллизации здесь будут прямыми линиями, что делает все количественные расчеты и простыми, и точными.

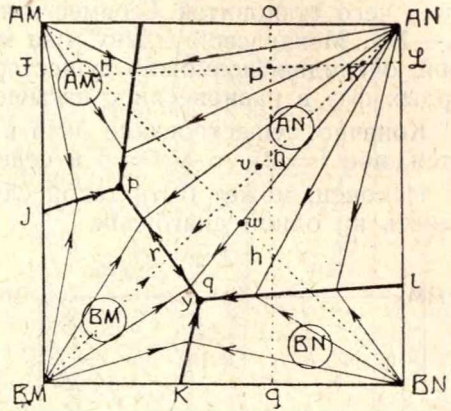
Фигуративная точка может быть нанесена на проекцию непосредственно из экспериментальных данных. Каждая сторона квадрата делится на 100 частей и представляет из себя системы из воды и двух солей при соседних углах. Точка O на стороне квадрата дает процентное соотношение данных двух солей в насыщенном растворе или, так как эти соли имеют общий ион, процентное соотношение их неодинаковых ионов N и M . Если через эту точку провести перпендикуляр OG к противоположной стороне, то, очевидно, всякая точка на нем будет содержать ионы N и M в той же пропорции, что и точка O . То же самое можно сказать и о точке L —она показывает соотношение ионов A и B по всей линии LF . Очевидно, точка пересечения OG и LF будет содержать все четыре иона в пропорциях, отвечающих точкам O и L . Т. о., чтобы нанести на диаграмму данное соотношение солей, перечисляем их количества на ионные проценты.

$$xA \cdot; (100 - x)B \cdot; yN' \cdot; (100 - y)M' \cdot, \text{ и}$$

откладываем $AN \rightarrow O = 100 - y$ и $AN \rightarrow L = 100 - x$.

Точка пересечения P и будет фигуративной. На диагонали квадрата лягут системы из воды и двух солей, отвечающих концам данной диагонали. Каждая диагональ делит квадрат на два треугольника, каждая точка которых дает систему из воды и трех солей, отвечающих вершинам треугольника. Так что соотношение солей в системе точки P , лежащей в треугольниках AN - AM - BM и AM - AN - BN может быть выражено как через компоненты AN , AM , BM , так и через AM , AN , BN .

Ясно, что положительными значениями AN , BN , BM или AM , BN , BM это не может быть достигнуто, ибо точка P лежит вне соответственных треугольников.



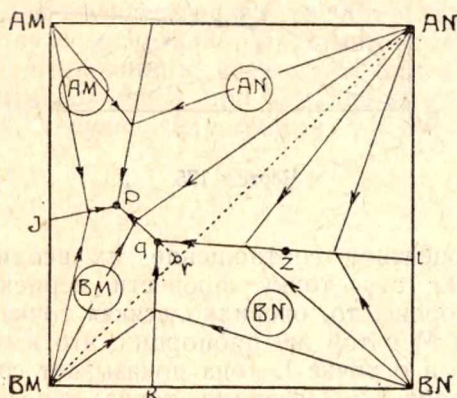
Чертеж 175.

Значение площадей, линий и точек аналогично проекции Левенхерца. Точки p и q суть обе инвариантные, конгруэнтные пункты и конечные пункты кристаллизации. Все системы с фигуративными точками, лежащими под диагональю $AN-BM$, имеют конечным пунктом кристаллизации точку q и выше этой диагонали—точку p . Система на диагонали $AN-BM$ состоит только из этих двух солей и воды и будет тройной. Она высохнет в точке r . Однако системы другой диагонали суть четверные и высыхают в p или q .

При изменении температуры все линии диаграммы начинают смещаться, и линия pq меняет как свою длину, так и положение. Она может, например, переместиться в другой треугольник $AN-AM-BM$, в силу чего становится „совместимой“ другая пара солей, именно $AM-BN$. Меняя свою длину, она может превратиться в точку, в которой, очевидно, возможно существование всех четырех солей в виде твердых фаз в равновесии с насыщенным раствором.

Конечно, существование льда в этой точке правилом фаз исключается, ибо $f=2-6+4=0$ и седьмой фазы быть не может.

Наконец, может быть такой случай, когда линия pq не будет пересекать ни одной диагонали.



Чертеж 176.

Очевидно, точка q здесь будет инконгруэнтной, ибо, будучи насыщенной AN, BN и BM , она не лежит внутри данного треугольника, и, следовательно, ее состав не может быть выражен положительными значениями этих компонентов. Единственным конечным пунктом кристаллизации здесь является точка p .

Изотермическое испарение системы точки Z даст выпадение вначале одновременно двух солей AN и BN . Когда фигуративная точка достигнет q , то здесь будут выпадать AN и BM , а ранее выпавшая

BN —переходить в раствор. Когда вся BN растворится, фигуративная точка двинется к точке p , при чем будут выпадать AN и BM . В точке p система высохнет при одновременном выпадении AM, BM и AN . Если все BN не успеет раствориться в точке q , то понятно система высохнет здесь.

Если удалять осадок по мере того, как он выпадает, то фигуративная точка даже не остановится в точке q и проследует прямо в p . Т. о. если бы мы в данном случае растворили в воде совместимую пару солей AN и BM , то она разложится водой и даст при испарении другие соли.

Все изотермы можно расположить по оси температур, в результате чего получается следующая политерма (чертеж 177).

Природа компонентов может быть такова, что точки превращения S может, конечно, и не быть в тех пределах температур, в которых возможны насыщенные растворы.

§ 140. Диаграммы с химизмом.

Наличие в системе химизма весьма осложняет диаграмму, ибо для каждого химического соединения появляется особая площадь насыщения. Для правильного анализа такой диаграммы необходимо наметить фигуративные точки химических соединений и соединить их с соседними компонентами пунктиром. Диаграмма разбивается, таким образом, на ряд треугольников.

Если данный инвариантный пункт не попадает в соответственный треугольник, то он инконгруэнтен.

Последнее обстоятельство и определяет пути кристаллизации, ибо стрелки пойдут от инконгруэнтных пунктов к конгруэнтным. Соединяющие линии полей насыщения идут из точек, отвечающих составу твердой фазы (чертеж 178).

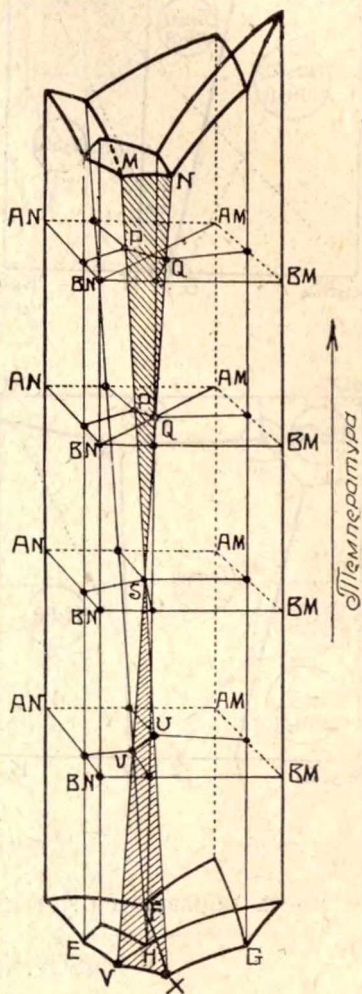
Система $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ имеет одно химическое соединение—глазерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, состав которого характеризуется точкой G. При температуре первой изотермы (0°) Na_2SO_4 дает гидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Инвариантных точек три: R, P и Q. R насыщена KCl, глазеритом и K_2SO_4 , не лежит внутри данного треугольника и посему инконгруэнтна. Точка Q насыщена KCl, глазеритом и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Она также вне соответствующего треугольника—она инконгруэнтна. Точка P насыщена NaCl, KCl и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, лежит внутри соответственного треугольника и посему это конгруэнтный пункт и единственный конечный пункт кристаллизации. Точка G не лежит на площади насыщения глазеритом, т.е. глазерит будет разлагаться водой, и при испарении его раствора выпадет $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

У второй изотермы ($4 \cdot 4^\circ$) линия PQ превратилась в точку U, согласно политерме черт. 177. Она конгруэнтна. Точка G лежит теперь на поле своего насыщения, и посему при $4 \cdot 4^\circ$ глазерит не будет разлагаться водой.

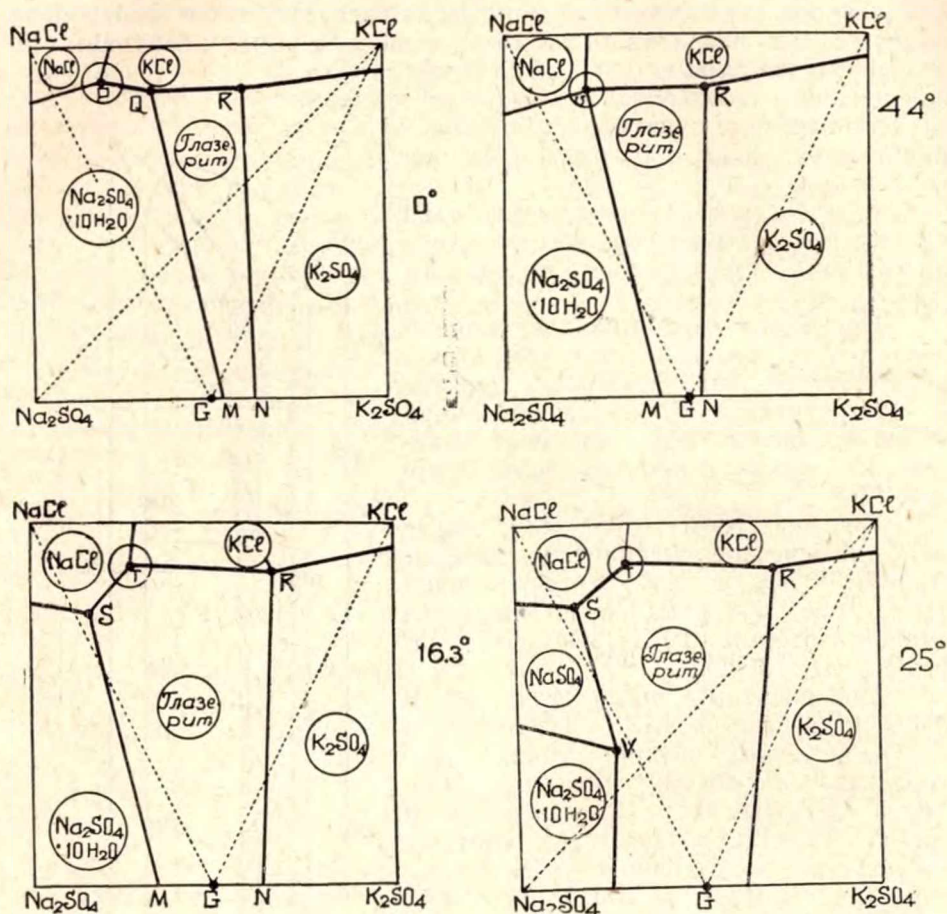
При $16 \cdot 3^\circ$ точка U превращается в линию TS, давая новый инконгруэнтный пункт S.

Наконец, при 25° появляется новое поле насыщения безводным Na_2SO_4 с инконгруэнтным пунктом v.



Чертеж 177.

Более сложную диаграмму имеет система $\text{KCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (чертеж 179).



Чертеж 178.

Здесь образуются четыре химических соединения.

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —шёнит.

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —леонит.

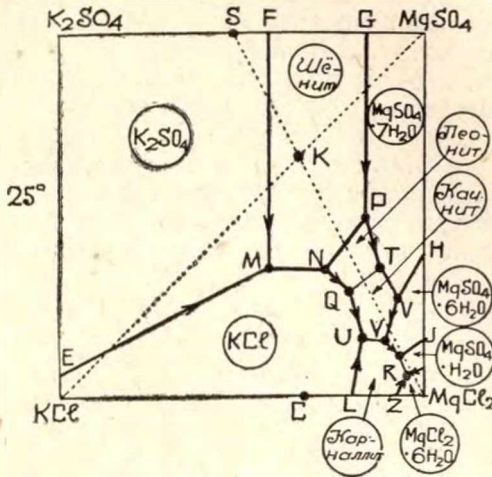
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —каинит.

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —карналлит.

Двойные соли, образованные разноионными солями (напр., каинит) называются „тетрагенными“.

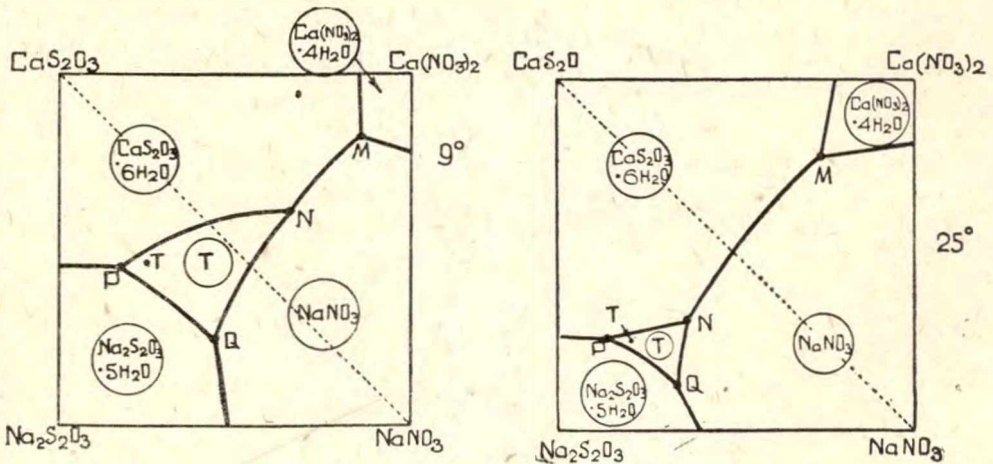
Фигуративная точка шёнита и леонита лежит в одной точке S, ибо они отличаются лишь содержанием воды. Каинит имеет состав в точке K, лежащей на диагонали $\text{MgSO}_4 - \text{KCl}$, и карналлит—в точке С.

Согласно вышеприведенному признаку, единственным конгруэнтным пунктом и конечным пунктом кристаллизации будет точка R.



Чертеж 179.

В случае образования тройной соли, ее фигуративная точка будет лежать не на диагонали, а где-то внутри треугольников.



Чертеж 180.

Система $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ имеет тройную соль состава $\text{NaNO}_3\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с фигуративной точкой T и площадью насыщения NPQ. На изотерме 25° все инвариантные пункты конгруэнтны, на изотерме 9° точка N становится инконгруэнтной.

Так как площадь NPQ с повышением температуры быстро уменьшается, то очевидно тройная соль имеет точку перехода вблизи 25° — именно при 29° . Выше этой температуры система имеет в качестве твердых фаз только одни простые компоненты.

§ 141. Пятикомпонентные системы.

Изображение системы из пяти компонентов в полном виде в пространстве невозможно, посему здесь приходится прибегать к различного рода упрощениям. В зависимости как от области приложения диаграммы, так и от ее природы, изображают или только составы насыщенных растворов, или ограничивают число переменных параметров, фиксируя постоянство давления, температуры, содержания воды и т. д., или же считают один или несколько компонентов постоянно присутствующими в виде твердой фазы.

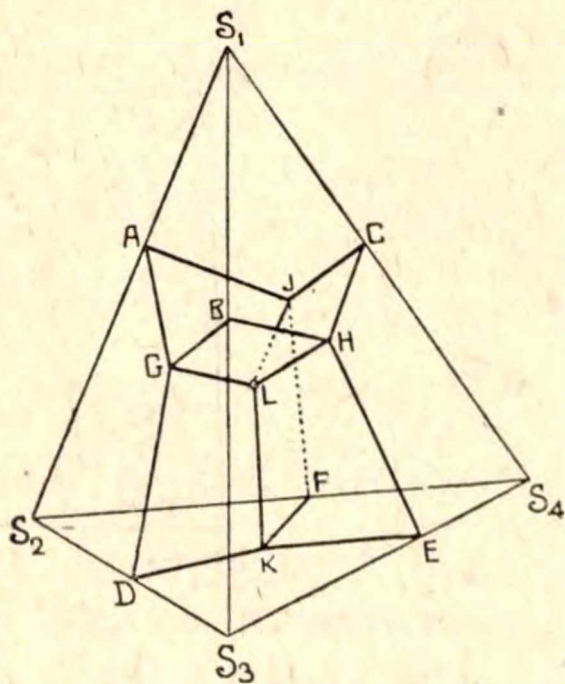
Пятикомпонентные системы могут состоять из воды и пяти разных ионов. Последние по характеру зарядов могут дать две основные комбинации 1-4 и 2-3.

Т.-е.

$$\left. \begin{array}{l} + - - - - \\ - + + + + \\ + + + - - \\ + + - - - \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}$$

что и дает два типа изотерм.

1. Первая комбинация представляет из себя систему из воды и четырех солей S_1 , S_2 , S_3 и S_4 с общим ионом. Если отбросить содержание воды в насыщенных растворах, то данную систему можно изобразить в правильном тетраэдре.



Чертеж 181.

Здесь на каждую грань тетраэдра нанесена проекция Енеке систем из трех солей с общим ионом и воды (черт. 168). Так что точка Н дает соотношение солей в растворе, насыщенном солями S_1 , S_2 и S_4 для четверной системы $H_2O-S_1-S_2-S_4$. Линия НВ—тоже для растворов насыщенных S_1 и S_3 в той же системе и т. д. Точки внутри тетраэдра дают соотношения четырех солей в насыщенном

растворах. Область $S_1AJCHBGL$ —насыщение S_1 , т.е. всякая точка внутри данной области дает соотношение четырех солей, при котором раствор будет насыщен S_1 . Аналогично всякая другая область дает насыщение солью, стоящей в соответственной вершине тетраэдра.

Поверхность $AJLG$ —насыщение двумя солями $S_1 + S_2$. Линия JL —насыщение тремя солями $S_1 + S_2 + S_4$ и, наконец, точка L —насыщение одновременно всеми четырьмя солями.

Для количественных расчетов каждую внутреннюю поверхность, ограничивающую область тетраэдра, проецируют клинографически из соответственной вершины на противоположное основание. Всего т. о. получают четыре проекции, одна из которых изображена на чертеже.

Значение площадей.

S_2glj —насыщение $S_1 + S_2$.

S_3glh — " $S_1 + S_3$.

S_4jlh — " $S_1 + S_4$.

Значение линий.

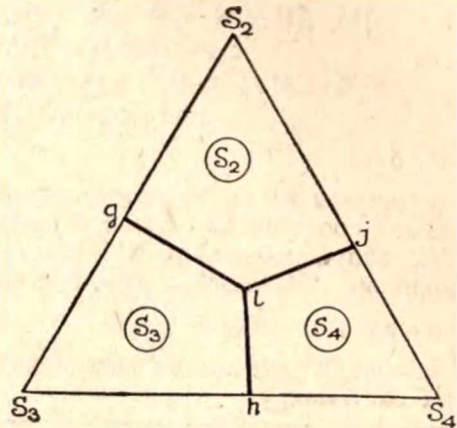
gl —насыщение $S_1 + S_2 + S_3$.

jl — " $S_1 + S_2 + S_4$.

hl — " $S_1 + S_3 + S_4$.

Точка l —насыщение $S_1 + S_2 + S_3 + S_4$.

Совокупность четырех таких проекций дает возможность произвести все нужные вычисления соотношений солей в насыщенных растворах.

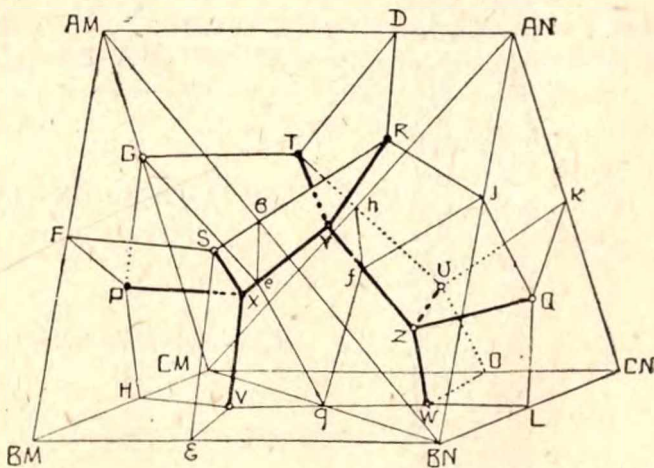


Чертеж 182.

2. Вторая комбинация дает систему из воды и шести солей:

$AM - BM - CM - AN - BN - CN$.

Здесь также берутся проекции Енеке и откладываются на гранях квадратной треугольной призмы. В простейшем случае, т.е. при отсутствии химизма и твердых растворов, получается следующая диаграмма.



Чертеж 183.

Каждая точка внутри призмы дает соотношение шести солей в насыщенных растворах, при чем ее местоположение показывает, относительно чего именно данный раствор будет насыщен.

а) Значение внешних элементов диаграммы.

Грани.

AM - BM - CM — клинографическая проекция системы из
AM - BM - CM - H₂O.

AN - BN - CN — тоже системы AN - BN - CN - H₂O.

AM - AN - BN - BM — система AM - AN - BN - BM - H₂O
с диагональю AM - BN.

AM - AN - CN - CM — система AM - AN - CN - CM - H₂O
с диагональю CM - AN.

BM - CM - CN - BN — система BM - CM - CN - BN - H₂O
с диагональю CM - BN.

Ребра

—системы из двух соответственных солей и воды. Точки на них указывают соотношение солей в растворах, насыщенных обеими солями. Так, напр., ребро AM - BM — система из AM - BM - H₂O; точка F дает соотношение AM и BM в растворе, насыщенном ими обеими и т. д.

Линии

на гранях суть линии насыщения двумя соседними солями в четверных системах.

Линия	Чем насыщено	В какой системе
FP	AM + BM	AM - BM - CM - H ₂ O
GP	AM + CM	"
HP	BM + CM	"
KQ	AN + CN	AN - CN - BN - H ₂ O
JQ	AN + BN	"
LQ	BN + CN	"
FS	AM + BM	AM - AN - BM - BN - H ₂ O
ES	BM + BN	"
DK	AM + AN	"
JR	AN + BN	"
SR	AM + BN	"
GT	AM + CM	AM - AN - CM - CN - H ₂ O
DT	AM + AN	"
KU	AN + CN	"
OU	CM + CN	"
TU	AN + CN	"
HV	BM + CM	CM - CN - BM - BN - H ₂ O
EV	BM + BN	"
LW	CN + BN	"
OW	CM + CN	"
VW	CM + BN	"

Точки
на гранях—насыщение тремя солями в четверных системах.

Точки	Чем насыщено	В какой системе
P	AM + BM + CM	AM - BM - CM - H ₂ O
Q	AN + BN + CN	AN - BN - CN - H ₂ O
S	AM + BM + BN	AM - BM - BN - AN - H ₂ O
R	AM + AN + BN	
T	AM + AN + CM	AM - AN - CN - CM - H ₂ O
U	AN + CN + CM	
V	CM + BM + BN	CM - CN - BM - BN - H ₂ O
W	BN + CM + CN	"

б) Значение внутренних элементов диаграммы.

Вся призма разбивается на шесть областей, внутри которых каждая точка указывает соотношение всех шести возможных солей в растворе, насыщенном солью, находящейся в вершине области.

О б л а с т и	Насыщение солью
AMDRSFPGTYX	AM
ANDRUQKUTYZ	AN
CNLQKUOWZ	CN
BNESRJQLWZYXV	BN
BMESFPHVX	BM
CMGTUOWZYXVHP	CM

Фигуративные точки внутренних граней областей дают соотношение шести солей системы в растворах, насыщенных двумя солями

Г р а н и	Насыщение
FSXP	AM + BM
PXVH	BM + CM
PGTYX	AM + CM
KQZU	AN + CN
LQZW	BN + CN
JQZYR	AN + BN
DRYT	AM + AN
OUZW	CM + CN
EVXS	BM + BN
VWZYX	CM + BN
SRYX	AM + BN
TWZY	AM + CN

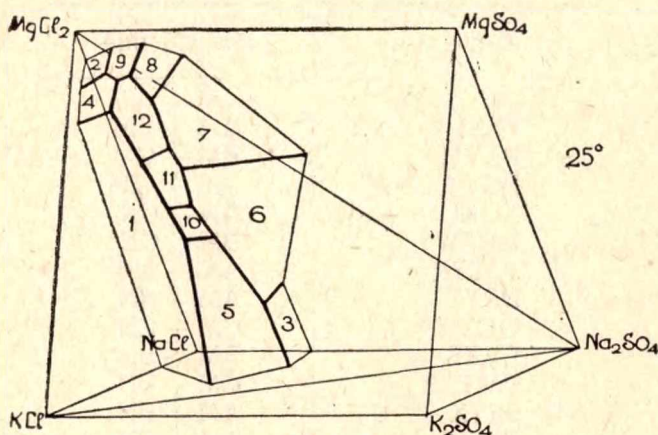
Фигуративные точки линий внутри призмы дают соотношение шести солей системы в растворах, насыщенных тремя солями.

Линии	Насыщение
PX	AM + BM + CM
QZ	AN + BN + CN
SX	AM + BM + BN
RY	AM + AN + BN
TY	AM + CM + AN
UZ	AN + CN + CM
VX	BM + CM + BN
WZ	CM + CN + BN
XY	CM + BN + AM
YZ	CM + BN + AN

И, наконец, точки X, Y и Z дают соотношение солей в растворах, насыщенных четырьмя солями.

Точки	Насыщение
X	AM + BM + CM + BN
Y	AM + AN + CM + BN
Z	AN + BN + CN + CM

В случае наличия химизма получились бы необыкновенно сложные модели, весьма неудобные для практического использования. Поэтому в таких случаях прибегают к изображению одной какой-либо области диаграммы, пренебрегая менее важными сведениями. Так, в построенной Фант Хоффом системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изображается лишь область насыщения NaCl , т.-е. даются фигуративные точки систем, насыщенных NaCl и еще какой-либо солью. Получается следующая модель.



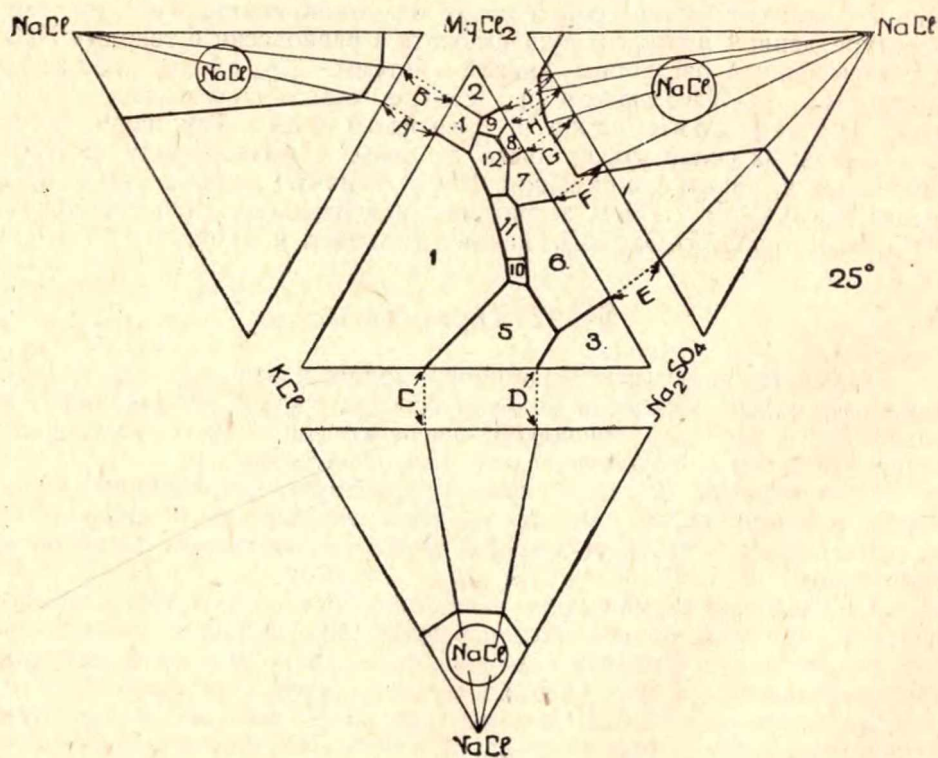
Чертеж 184.

Здесь цифры на гранях области насыщения NaCl указывают на вторую насыщающую соль.

- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1. KCl . | 7. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. |
| 2. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. | 8. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. |
| 3. Na_2SO_4 . | 9. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. |
| 4. Карналлит. | 10. Шенит. |
| 5. Глазерит. | 11. Леонит. |
| 6. Астраханит. | 12. Каинит. |

Ясно, что для количественного расчета такую диаграмму использовать невозможно. Для качественной же характеристики она дает слишком много. Посему ее подвергают еще следующему упрощению: поверхность внутри призмы проецируют клинографически из вершины NaCl на треугольник MgCl_2 - Na_2SO_4 - KCl .

Если мы развернем теперь тетраэдр NaCl - MgCl_2 - KCl - Na_2SO_4 , то получим следующую картину.



Чертеж 185.

Так как опять-таки количественные соотношения для нас не играют роли, то схематизируем внутренний треугольник в прямоугольник, раздвинув его вершину.

MgCl_2 .			
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Карналлит	
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Каинит	KCl	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Леонит		
Астраханит	Шенит		
Na_2SO_4	Глазерит		

Чертеж 186.

Такие диаграммы названы Фан'т Хоффом „парагенезисом“. Они показывают, какие соли и какие их комбинации могут при температуре данной изотермы существовать в равновесии с твердым NaCl и с насыщенным раствором данной системы. Те соли, области которых не являются по схеме смежными, не могут находиться совместно в твердой фазе. Так, напр., любая из помеченных солей может быть в твердой фазе наряду с NaCl. Возможны и такие комбинации: NaCl, каинит, леонит; NaCl, KCl, шенит; NaCl, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, астраханит, леонит, и др. Но невозможны: NaCl, KCl, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; NaCl, каинит, глазерит, и проч.

§ 142. Термостаты.

Термостатом называется прибор, поддерживающий постоянную температуру. Он состоит из большого сосуда с какой-либо жидкостью, снабженного хорошей мешалкой, нагревательного и охлаждающего приспособления и автоматического терморегулятора.

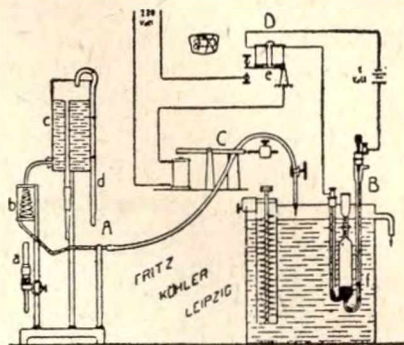
В качестве жидкостей берут воду, спирт, петролейный эфир, масло, растворы солей, сплавленные соли, Pb, Sn или их сплавы.

Нагревают в настоящее время почти исключительно электрическим током.

Простейшим термостатом является система из одного компонента и двух фаз, находящихся в равновесии—покуда в системе будет две фазы и постоянное давление, она будет сохранять температуру равновесия. В большинстве случаев берут лед + воду для 0° или же какую-либо жидкость + пар для более высоких температур. Весьма часто для низких температур (0° до -54°) пользуются постоянством температуры при вымерзании какой-либо эвтектики, большей частью соли с водой. Эфир и CO_2 дают эвтектику при -78.5° .

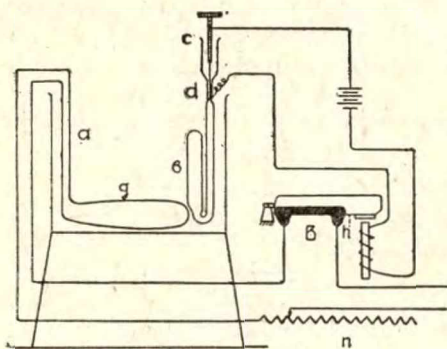
При длительных и точных работах, требующих различных участков температур, применяют автоматическую регуляцию. При нагревании горячей водой применяют такую установку.

Терморегулятор *f*, наполненный толуолом, при расширении последнего замыкает ртутью ток аккумулятора, идущий к реле *D*. Тогда реле *D* размыкает ток реле *C* и груз, перетягивая рычаг, закрывает трубку, приводящую горячую воду в термостат из сосуда *c*. При охлаждении термостата тот же механизм открывает трубку, и в термостат поступает нагретая вода. Совершенно так же можно и охлаждать термостат, подводя воду из змеевика, находящегося в холодильной смеси.



Чертеж 187. Термостат с водяным нагревателем.

Если работают при температурах несколько выше комнатной, то нагревают термостат током.



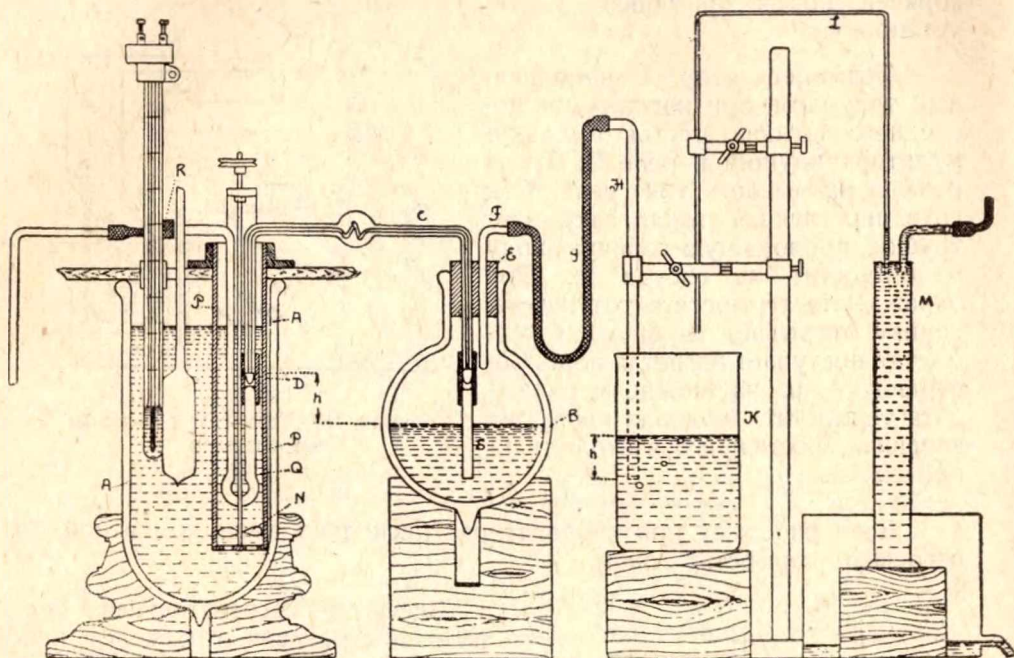
Чертеж 188. Термостат с электрическим нагревателем.

Здесь *g* — нагревательная спираль, получающая ток через реостат *n* и трубку с ртутью *B*. При перегреве толуоловый терморегулятор замыкает ток реле и последнее притягивает трубку *h*. При этом ртуть переливается вправо и прерывает нагревательный ток. По охлаждении реле перестанет работать, и пружина или противовес поставят трубку *B* в прежнее положение.

При работах с низкими температурами применяют жидкий воздух и вообще сжиженные газы (чертеж 189).

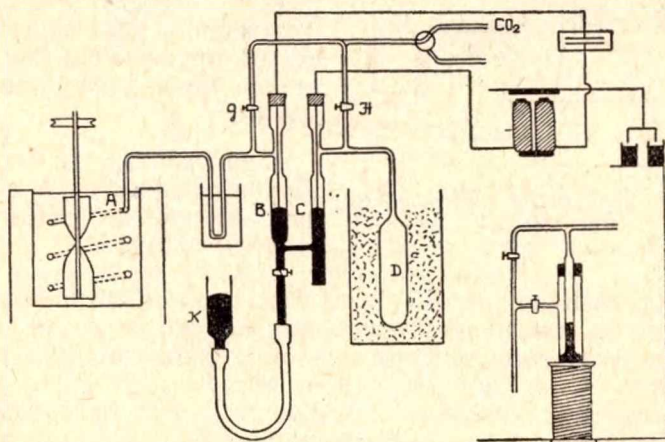
Термостат Хеннинга (1913) состоит из 3-х литрового дьюаровского сосуда *A*, наполняемого спиртом или же петролейным эфиром. Охлаждение осуществляется доставкой жидкого воздуха из сосуда *B* через трубку *C* с посеребренной вакуум-муфтой в U-образную трубку *Q*, где жидкий воздух испаряется и дает охлаждение. Трубка *Q* окружена широкой фарфоровой трубкой *P* со многими отверстиями, снабженной мешалкой *N* (300 оборотов в минуту). Жидкий воздух подается в трубку *C* сам, благодаря неизбежному испарению в сосуде *B* и повышенному в силу этого давлению. Скорость подачи, а следовательно и температура термостата, регулируются степенью погружения трубки *H* в воду, т.е. высотой столба *h*. Из капиллярной трубки *L* в стакан *K* капает вода, ибо давление в *B* по мере расхода

жидкого воздуха постепенно падает. 4 литра жидкого воздуха охлаждают термостат до -150° и держат эту температуру 2 часа.



Чертеж 189. Термостат Хеннинга для низких температур.

Для температур выше 150° применяют термостаты со сплавленными солями и металлами.



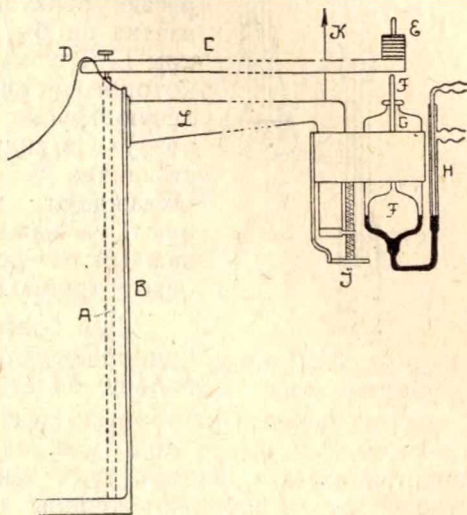
Чертеж 190. Термостат Этена для высоких температур.

Термостат Этена (Aten. 1912) состоит из сосуда А со сплавом $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, нагреваемого газом. Терморегулятор представляет из себя тонкостенную медную спираль (~ 3 м.), наполненную CO_2 , инертной по отношению к меди при высокой температуре. Провода от реле

идут в Н-образную трубку ВС с ртутью, левое колено которой соединяется с терморегулятором, правое—с сосудом D, находящимся ради постоянства температуры в тающем льде. Благодаря сосуду D установка не зависит от атмосферного давления. В цепь реле включен конденсатор для уменьшения искры. Перемещением сосуда K ртуть устанавливается на желаемую температуру. При повышении температуры ртуть опустится в В и даст контакт в С, в силу чего реле закроет доступ газу.

Терморегулятор Боденштейна (1900) состоит из фарфоровой трубки А (~40 см.), помещенной в ванну и упирающейся нижним концом в дно сосуда, верхним—в плечо рычага С. Ось рычага в D плотно соединена с железной ванной. На другом конце—уравновешивающий груз Е, который давит на стержень поплавка F.

При повышении температуры железная стенка расширится больше, чем фарфоровая трубка, в силу чего груз Е опустится, и тогда поплавок F, надавив на ртуть, закроет в колене Н доступ газу. Длина трубки, рычага, диаметр поплавка подобраны так, что на 1° ртуть передвигается в колене Н на 0,75 мм. Термостат держит до 0, 1°. Регулятор поддерживается рычагом L, подвешенным в К. Винт I дает возможность, передвигая регулятор, установить нужную температуру.



Чертеж 191. Терморегулятор Боденштейна.

§ 143. Определение растворимости твердых веществ.

При растворении твердых веществ в жидкостях могут иметь место самые разнообразные процессы от чисто химического—в случае, напр., комплексообразования, до чисто физического—напр. растворения неэлектролита в неионизирующей среде. Природа последнего процесса нам собственно совершенно неизвестна.

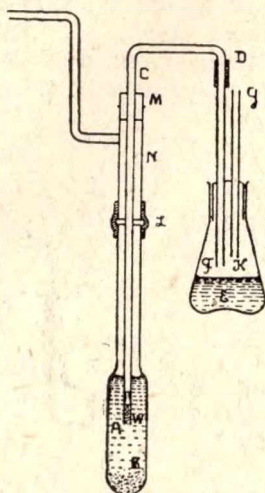
Под растворимостью мы понимаем количество растворенного вещества в определенном количестве растворителя или раствора

независимо от характера процесса, имеющего место при растворении. Растворимость выражают в процентах, граммах, молях—на граммы, кубики, литры—растворителя или раствора.

Растворимость весьма остро зависит от температуры, посему все определения ведут в хороших термостатах. Применяют обычно два основных метода: по первому смешивают жидкость и растворяемое вещество, взбалтывают до равновесия и отбирают насыщенный раствор для анализа, по второму—заставляют растворитель протекать через

плотно лежащее растворимое вещество и анализируют вытекающий раствор.

По первому методу работает приборчик Коэна (Cohen, 1925).



В сосуд А вносят растворитель и вещество (C_6H_6 и салициловая к-та), запаивают его и помещают в термостат, в котором смесь взбалтывается несколько часов приводом от мотора. Потом дают веществу отстояться, обрезают верхушку и вводят в сосуд прибор для взятия пробы, соединяемый с сосудом каучуком L. Трубка В имеет внизу сужение, около которого вставлена ватная пробочка W. Через левую трубку нагнетают резиновым баллоном воздух, в силу чего раствор выдавливается в стаканчик Е, сейчас-же закрываемый пробкой. Охлаждают водой, взвешивают и анализируют. Из каждой трубки берут по две пробы каждый раз особой нагретой до температуры опыта трубкой BCD.

Чертеж 192. Определение растворимости.

Для более высоких температур применяют приборчик того же автора (1924), работающий вообще более точно.

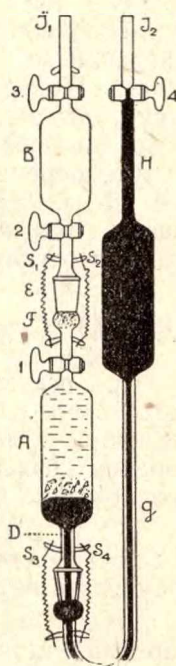
Пересыщенный раствор помещают в сосудик А (~ 10 см.³) и, после того как часть вещества выкристаллизуется, вводят туда некоторое количество ртути. Наполняют теперь ртутью часть gCH и присоединяют ее к сосуду А. К крану 1 присоединяют приемник В, при чем под шлифом Е помещают кусочек ваты F. Весь прибор помещают теперь в масляный термостат так, чтобы трубки J_1 и J_2 были над поверхностью жидкости. Открывают краны 4 и 3, чтобы дать расшириться воздуху в В, запечатывают трубки J_1 и J_2 пробками, чтобы не попало масло, и взбалтывают прибор несколько часов (~ 20).

По достижении равновесия очищают трубки J_1 и J_2 от масла, открывают 4, 1 и 2 вполне и 3 — постепенно. Тогда ртуть входит в А и выдавливает раствор в В. Сосуд В снимают, ставят новый и, взяв еще одну пробу, анализируют.

Второй метод принадлежит Бронстеду (Brönsted, 1923). (Чертеж 194).

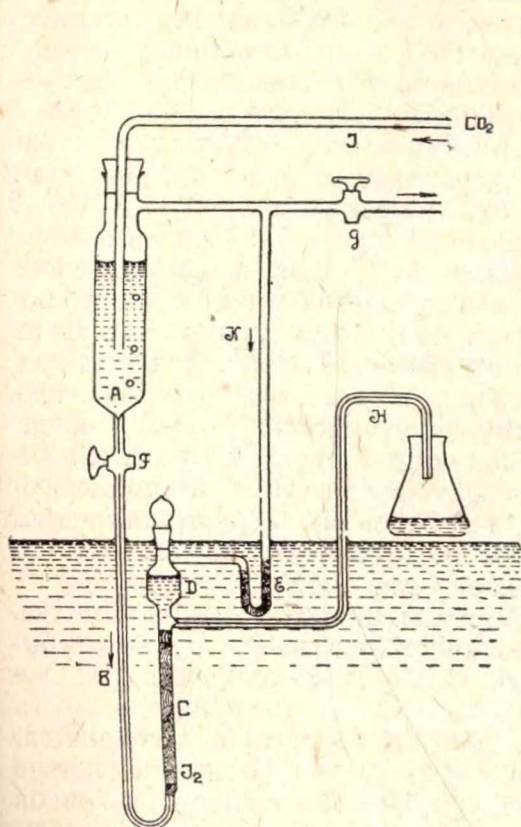
Растворяемое вещество (иод) находится в трубке С (~ 20 см.), растворитель — в сосуде А. Прибор работает без доступа воздуха и влажности, ибо через J все время пропускается инертный газ. Растворитель медленно протекает через иод в сосуд D и по пути вполне насыщается. Когда сосуд D полон, закрывают g и F, при чем газ вытесняет раствор через Н в стакан для анализа.

В трубке Е находится иод для насыщения вытесняющего газа и предупреждения испарения иода из раствора.

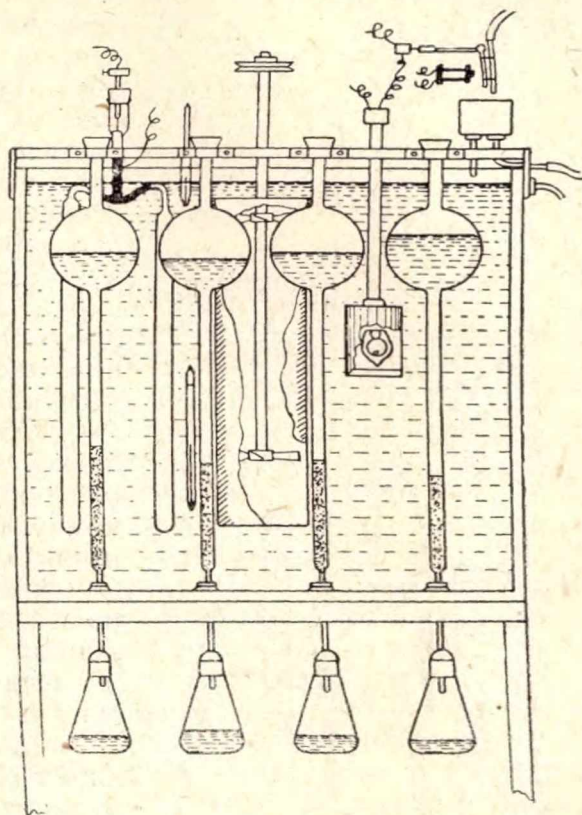


Чертеж 193. Прибор Коэна.

По тому же принципу построена другая установка того же автора (1924), содержащая четыре одинаковых прибора.



Чертеж 194. Определение растворимости по Бронстеду.



Чертеж 195. Установка Бронстеда для определения растворимости.

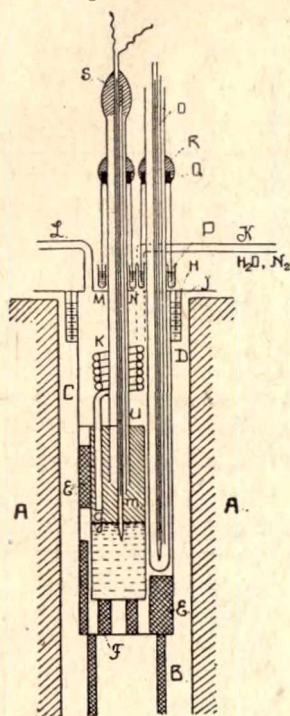
Растворяемое вещество (комплексные соли кобальта) находится в трубках, оканчивающихся вверху шаром. В последний наливается растворитель, который и протекает через соль в подставленные эрленмейеры (500 см.³ в 24 часа). Трубки находятся в термостате с мешалкой и терморегулятором. Нагревание совершается электрической лампочкой, охлаждение—подачей холодной воды электромагнитом справа вверху.

Что касается методов анализа отбираемых проб, то здесь применяется весь арсенал как химических, так и физико-химических способов. Раствор анализируется как обычными методами, так и по электропроводности, по потенциалам, по преломлению света, по удельному весу, по вращению плоскости поляризации, нефелометрически и проч.

§ 144. Установка Антропова (Antropoff. 1926).

Данный прибор служит для построения тройной диаграммы $\text{NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$. Железный цилиндр С закрыт снизу и помещен в электрическую печь А. К нему припаян сверху желобок D, наполняемый сплавом Pb и Sn. На фарфоровом кольце F стоит серебряный тигель G. Его поддерживают асбестовые кольца Е. Аппарат имеет серебряную крышку H, к которой припаяно железное кольцо J, по-

грузящееся в сплав и изолирующее прибор от внешней среды. В крышке имеется четыре отверстия: К и L служат для впуска и выхода совершенно чистого и сухого азота и водяного пара, М и N—для термоэлементов. Через М входит еще никелевая мешалка, не изображенная на чертеже. Термоэлементы изолированы фарфоровыми трубками и также имеют Pb, Sn—запоры, состоящие из железных цилиндров Q, припаянных к термоэлементам огнеупорной замазкой ($4\text{MnO}_2 + 5\text{ZnO}$ с растворимым стеклом). Серебряный змеевик К служит для подогрева подаваемого пара. Печь нагревается током в 110 вольт, при чем для получения кривых охлаждения ток постепенно выключается, чем поддерживается удобная скорость охлаждения.



Черт. 196. Установка Антропова.

Состав системы $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ определяется следующим образом. В тигель берут навеску $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ и промеряют кривую охлаждения. Теперь нагревают прибор до 500° и пропускают сухой азот. Он увлекает всю воду, которая поглощается хлорокальциевой трубкой, поставленной после L. По привесу трубки и убыли веса тигля судят о количестве H_2O и NaOH .

Для тройной системы делают насадки из NaCl (10—12 гр.). Воду подают в виде пара через К. После промера кривой охлаждения воду снова вытесняют сухим азотом в хлорокальциевую трубку и из привеса последней вычитают вес пара в системе во время охлаждения.

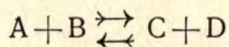
Термодинамика химического равновесия.

§ 145. Уравнение изотермы реакции.

Если мы приведем в соприкосновение два какие-либо вещества, способные реагировать друг с другом при благоприятных для данной реакции условиях, то эта реакция немедленно начинает идти в сторону образования новых продуктов. Согласно принципу динамического равновесия одновременно с прямой реакцией начинает протекать также и обратная: образовавшиеся продукты в свою очередь вступают в реакцию с выделением прежних исходных веществ. По мере течения процесса прямая реакция идет все медленнее и медленнее, ибо количества исходных веществ уменьшаются, скорость же обратной реакции увеличивается, ибо продукты первой реакции все прибывают и прибывают. Наконец наступает такой момент, когда скорости как прямой, так и обратной реакции уравниваются, количества веществ в системе остаются неизменными, и кажется, будто реакция остановилась.

Мы говорим в таком случае о наступлении химического равновесия.

Если взять какую-либо простую реакцию



и обозначить концентрации веществ, находящихся в системе во время равновесия через C_a , C_b , C_c и C_d соответственно, то скорость реакции слева направо будет пропорциональна произведению концентраций A и B , и скорость обратной реакции пропорциональна концентрациям C и D . Так как эти скорости в состоянии равновесия равны, то мы можем написать

$$k \cdot C_a \cdot C_b = k_1 \cdot C_c \cdot C_d.$$

Откуда

$$\frac{C_c \cdot C_d}{C_a \cdot C_b} = \frac{k}{k_1} = K_c.$$

Здесь k и k_1 суть некоторые постоянные величины, имеющие определенную связь со сродством веществ A , B , C и D друг к другу, ибо чем больше это сродство, тем скорее пойдет реакция при тех же концентрациях, и тем самым, следовательно, будут больше величины k и k_1 . Очевидно, что и величина K_c , являющаяся их частным, также будет иметь близкое отношение к сродству веществ, вхо-

дящих в систему и своей абсолютной величиной будет это сродство так или иначе характеризовать.

Как известно, вышеприведенное выражение представляет из себя так называемый закон действующих масс (ЗДМ), при чем величина K_c является константой равновесия. Однако она остается постоянной лишь при постоянной температуре: если температура системы изменяется, то и K_c принимает различные значения. В силу этого формула закона действующих масс называется уравнением изотермы реакции.

Если участвующие в равновесии вещества будут газообразны, то в уравнение изотермы можно ввести вместо концентраций парциальные давления. Для каждого ингредиента будем иметь

$$pv = RT,$$

и так как

$$v = \frac{1}{C}, \text{ то } p = RTC.$$

Откуда

$$C = \frac{p}{RT}.$$

Тогда

$$C_a = \frac{p_a}{RT}; \quad C_b = \frac{p_b}{RT}; \text{ и т. д.}$$

Подставляя вместо концентраций их значения, получаем:

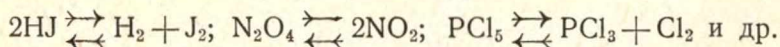
$$\frac{C_c \cdot C_d}{C_a \cdot C_b} = \frac{p_c \cdot p_d \cdot RT \cdot RT}{RT \cdot RT \cdot p_a \cdot p_b} = \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b} = K_p.$$

Здесь у константы поставлен значек p в отличие от K_c , ибо они будут равны лишь в том случае, если число молекул в уравнении одинаково как справа, так и слева. В противном же случае они будут отличаться на RT в степени разности числа молекул ν :

$$K_p = K_c (RT)^\nu.$$

§ 146. Термическая диссоциация.

Весьма многие вещества, будучи переведенными в газообразное состояние и нагретыми до высокой температуры, разлагаются на свои составные части, при чем степень этого разложения зависит от температуры, давления, присутствия других газов и т. д.



Коэффициентом диссоциации называется отношение числа разложившихся молекул к первоначальному числу молекул. Он обозначается через α .

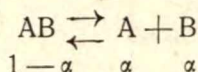
Таким образом, если в системе было 12 молекул и из них 6 диссоциировало, то

$$\alpha = \frac{6}{12} = \frac{1}{2}.$$

Если диссоциировало три, то

$$\alpha = \frac{1}{4} \text{ и если все, то } \alpha = 1.$$

Константа равновесия следующим образом зависит от коэффициента диссоциации. В наиболее простом виде уравнение диссоциации будет таково:



и тогда

$$K_c = \frac{C_a \cdot C_b}{C_{ab}}.$$

Если коэффициент диссоциации есть α , то, следовательно, из одного моля АВ получается α молей А и α молей В, ибо они получаются в эквимолекулярных количествах. Тогда вещества АВ остается очевидно $(1 - \alpha)$ молей.

Концентрация есть число молей в литре, так что если объем системы v , то

$$C_a = \frac{\alpha}{v}; \quad C_b = \frac{\alpha}{v}, \text{ и } C_{ab} = \frac{1 - \alpha}{v}.$$

Подставляя в уравнение изотермы, получим

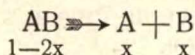
$$K_c = \frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v} \cdot \frac{v}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}.$$

Однако надо иметь в виду, что данная формула будет приложима лишь к диссоциациям, протекающим по уравнению $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$. Если здесь появятся коэффициенты, паевые показатели, или же еще какие-либо члены, то зависимость α от K_c будет иметь совершенно иной вид, и ее необходимо для каждого равновесия выводить заново.

§ 147. Вычисление выходов.

Знание константы равновесия представляется весьма важным и в чисто техническом отношении, ибо оно позволяет вычислять выходы того или иного продукта реакции.

Пусть реакция протекает по схеме:



и пусть А будет полезный продукт. Обозначим через x число литров вещества А в одном литре равновесной смеси. Тогда В в этом объеме будет также x литров и АВ — будет $1 - 2x$ литров.

Если система находится под общим давлением P , то парциальные давления будут:

$$p_{ab} = (1 - 2x)P; \quad p_a = Px, \quad p_b = Px.$$

Откуда

$$K_p = \frac{p_a \cdot p_b}{p_{ab}} = \frac{P_x \cdot P_x}{P(1-2x)} = \frac{P_x^2}{1-2x}.$$

Т. о., зная K и общее давление P , вычислим x .

Если полезный продукт есть АВ, то, обозначая число литров АВ в литре равновесной смеси через x , получим для А и В общий объем $1-x$ и для каждого в отдельности по $\frac{1-x}{2}$.

Тогда парциальные давления будут

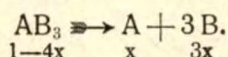
$$p_{ab} = P_x, \quad p_a = p_b = \frac{1-x}{2} \cdot P.$$

Откуда

$$K_p = \frac{(1-x)^2 P^2}{2^2 \cdot P_x} = \frac{(1-x)^2 P}{4x}.$$

Т. о. формулы для вычисления выходов будут разные в зависимости от того, каким именно продуктом мы интересуемся, и их необходимо выводить каждый раз заново.

Формула определяется не только продуктом, но также и уравнением реакции. Вычислим напр. выходы вещества А для процесса



Пусть по прежнему 1 литр равновесной смеси содержит x литров А. Тогда там будет $3x$ литров В и $(1-4x)$ литров AB_3 .

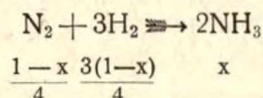
Откуда парциальные давления

$$p_a = P_x; \quad p_b = 3x \cdot P; \quad p_{ab} = (1-4x)P.$$

Подставляя в уравнение изотермы, получим:

$$K_p = \frac{p_a \cdot p_b^3}{p_{ab}^3} = \frac{P_x \cdot 5^3 \cdot x^3 \cdot P^3}{(1-4x)^3 P} = \frac{27P^3 \cdot x^4}{1-4x}.$$

Вычислим еще выходы NH_3 для процесса:



Если в 1 литре равновесной смеси x литров NH_3 , то на азот и водород остается $1-x$ литров.

Четверть этого объема занимает азот и три четверти водород.

Тогда

$$p_{\text{NH}_3} = P_x; \quad p_{\text{N}_2} = \frac{1-x}{4} \cdot P; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{(1-x) \cdot 3}{4} \cdot P.$$

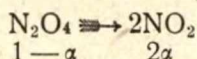
$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{P^2 x^2 \cdot 4 \cdot 4^3}{(1-x)P(1-x)^3 3^3 P^3} = \frac{256 x^2}{27P^2(1-x)^4}.$$

§ 148. Задачи на уравнение изотермы.

1. Плотность отчасти диссоциированного N_2O_4 при $49,7^\circ C$ и 26,8 мм. давления определяется в 1,663 по воздуху. Вычислить α , если плотность воздуха по водороду 14,4?

Реш.: Вычислим плотность недиссоциированного N_2O_4 по воздуху. Известно, что $M=2D$, где D плотность по водороду. Для N_2O_4 ; $M=92=2D$. Откуда $D=46$. Тогда плотность по воздуху

$$\delta = \frac{46}{14,4} = 3,19.$$



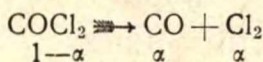
В диссоциировавшей системе вместо одной молекулы будет

$$1-\alpha + 2\alpha = 1 + \alpha \text{ молекул.}$$

Плотность есть вес единицы объема газа. Если давление постоянно, то объем зависит от числа молекул газа, и, следовательно, плотности будут обратно пропорциональны числу частиц.

$$\frac{3,19}{1,663} = \frac{1+\alpha}{1}. \text{ Откуда } \underline{\alpha = 0,918.}$$

2. 2,5 гр. $COCl_2$ при температуре $400^\circ C$ отчасти диссоциируют на CO и Cl_2 . При давлении в 1 атм. объем системы 1,7 л. Найти α и K_p ?



Реш. Вычисляем число молей в системе:

а) по формуле Клапейрона,

б) по весу и по α и приравниваем.

$$pv = RTn, 1 \cdot 1,7 = 0,082 \cdot 673n; n = 0,0308.$$

Молекулярный вес $COCl_2 = 99$. Тогда в системе будет фосгена

$$\frac{2,5}{99}(1-\alpha) \text{ молей и } CO \text{ и } Cl_2 \text{ по } \frac{2,5}{99}\alpha \text{ молей.}$$

Всего

$$\frac{2,5}{99}(1-\alpha) + \frac{2 \cdot 2,5}{99}\alpha = 0,0308; \underline{\alpha = 0,22.}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}.$$

Здесь v — объем системы, полученной из одного моля фосгена. Из 2,5 гр. получаем 1,7 литров. Из 99 гр. получим

$$\frac{1,7 \cdot 99}{2,5} \text{ литров.}$$

$$K_c = \frac{0.22^2 \cdot 2.5}{(1 - 0.22) \cdot 1.7 \cdot 99} = 0.0009.$$

$$K_p = K_c (RT)^v = 0.0009 \cdot (0.082 \cdot 673)^1 = 0.0495.$$

3. Сколько молей иода надо прибавить к системе $2\text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2$ полученной из одного моля HJ , чтобы изменить ее α от 21.98% до 10%?

Реш.: Вычислили константу равновесия по коэффициенту диссоциации.

$$2\text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2; \quad K_c = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{HJ}}^2},$$

$$1 - \alpha \quad \frac{\alpha}{2} \quad \frac{\alpha}{2}$$

Если взять 1 моль HJ , то, согласно уравнению процесса, число молей водорода будет $\alpha/2$, ибо получившиеся из HJ водородные атомы соединятся по два в молекулы и уменьшат число частиц вдвое, т.е. произойдет рекомбинация их. Тогда

$$C_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{2v}; \quad C_{\text{J}_2} = \frac{\alpha}{2v}; \quad C_{\text{HJ}} = \frac{1 - \alpha}{v}.$$

$$K_c = \frac{\alpha}{2v} \cdot \frac{\alpha}{2v} \cdot \frac{v^2}{(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}.$$

Подставляя значение α , получим

$$K_c = \frac{0.2198^2}{4(1 - 0.2198)} = 0.1984.$$

В новом равновесии $\alpha = 0.1$, при чем K_c остается конечно прежним.

$$C_{\text{H}_2} = \frac{0.1}{2v}; \quad C_{\text{HJ}} = \frac{1 - 0.1}{v}; \quad C_{\text{J}_2} = \frac{0.1}{2v} + \frac{x}{v},$$

если x — число прибавленных молей иода. Тогда

$$K_c = 0.1984 = \frac{0.1}{2v} \left(\frac{0.1}{2v} + \frac{x}{v} \right) \frac{v^2}{(1 - 0.1)^2};$$

Откуда $x = 2.714$ молей.

4. 2.5 гр. COCl_2 нагреты до 400°C , при чем он отчасти диссоциирует на CO и Cl_2 . Давление 1 атм. $v = 1.7$ лит. $\alpha = 0.22$. $K_c = 0.0009$. Вычислить α и p , если к системе прибавить 1.0 гр. хлора 1) при $v = \text{const.}$ 2) при $p = \text{const.}$

Реш.:

$$1) K_c = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{COCl}_2}}.$$

$$C_{\text{COCl}_2} = \frac{2.5(1 - \alpha)}{99 \cdot 1.7}.$$

$$C_{\text{CO}} = \frac{2.5}{99} \frac{\alpha}{1.7} \quad \text{и} \quad C_{\text{Cl}_2} = \frac{2.5}{99} \frac{\alpha}{1.7} + \frac{1}{71 \cdot 1.7}.$$

Подставляя в уравнение изотермы, получим

$$0.0009 = \frac{2.5 \cdot \alpha}{99.1 \cdot 7} \left(\frac{2.5 \alpha}{99.1 \cdot 7} + \frac{1}{71.1 \cdot 7} \right) \cdot \frac{99.1 \cdot 7}{(1 - \alpha) \cdot 2.5} \dots \dots (1)$$

Откуда $\alpha = 0.086$.

Вычисляем p .

$$pV = RTn; \quad n = \frac{2.5}{99}(1 - 0.086) + \frac{2.5}{99} \cdot 0.086 + \\ + \left(\frac{2.5}{99} \cdot 0.086 + \frac{1}{71} \right) = 0.0415.$$

Подставляя получим $p \cdot 1.7 = 0.082.673 \cdot 0.0415$; откуда $p = 1.34$ атм.

2) Прибавку при $p = \text{const.}$ можно производить двояко: при постоянном парциальном давлении хлора, или же при постоянном общем давлении. Если делать прибавку при постоянном парциальном давлении, то α не изменится и будет по-прежнему 0.22. Если же к имеющемуся объему, находящемуся при давлении 1 атм., прибавить объем хлора при тех же условиях, то равновесие несколько сместится.

Объем 1 гр. хлора при 1 атм. и 673° абс. будет

$$1. \quad v = 0.082.673 \cdot 1/71; \quad v = 0.777 \text{ л.}$$

Общий объем

$$1.7 + 0.777 = 2.477 \text{ л.}$$

Подставляя этот объем вместо 1.7 в уравнение (1), получим $\alpha = 0.115$.

Конечно, по наступлении равновесия давление будет несколько меньше атмосферы, ибо часть хлора вступит в реакцию.

5. В условиях предыдущей задачи прибавляется не хлор, а азот, не участвующий в равновесии, в количестве 1 гр. Определить α и p 1) при $v = \text{const.}$ 2) при $p = \text{const.}$?

Реш. 1) При постоянном объеме при инертной прибавке парциальные давления не меняются, следовательно α остается тем же. Давление вычисляется по формуле Клапейрона.

$$n = \frac{2.5}{99}(1 - 0.22) + \frac{2.2 \cdot 5}{99} \cdot 0.22 + \frac{1}{28} = 0.067.$$

$$p \cdot 1.7 = 0.082.673 \cdot 0.067; \quad p = 2.17 \text{ атм.}$$

2) При постоянном давлении прибавление азота вызовет разведение смеси, уменьшение парциальных давлений и, следовательно, смещение равновесия. Вычислим объем 1 гр. азота по $pV = RTn$:

$$1. \quad v = 0.082.673 \cdot 1/28; \quad v = 1.97 \text{ литров.}$$

Общий объем системы $= 1.7 + 1.97 = 3.67$ литров.

$$K_c = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{COCl}_2}}; \quad C_{\text{COCl}_2} = \frac{2.5(1 - \alpha)}{99 \cdot 3.67}; \quad C_{\text{Cl}_2} = C_{\text{CO}} = \frac{2.5 \alpha}{99 \cdot 3.67}$$

$$0.0009 = \frac{2.5 \alpha^2}{99 \cdot 3.67(1 - \alpha)}; \quad \alpha = 0.302.$$

6. Определить α в условиях задачи № 4, если давление будет
а) 0,5 атм. б) 2 атм.?

Реш.: При изменении давления K_c и K_p остаются постоянными; меняется объем и α . При давлении в 0,5 атм.:

$$v = 2.1 \cdot 7 = 3.4 \text{ литра.}$$

$$0.0009 = \frac{\alpha^2 \cdot 2.5}{(1 - \alpha) \cdot 3.4.99}; \quad \underline{\underline{\alpha = 0.293.}}$$

При давлении в 2 атм.:

$$v = \frac{1.7}{2} = 0.85 \text{ л.}$$

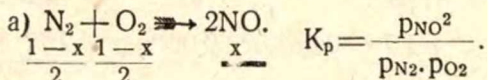
$$0.0009 = \frac{\alpha^2 \cdot 2.5}{(1 - \alpha) \cdot 0.85.99}; \quad \underline{\underline{\alpha = 0.159.}}$$

Сопоставим теперь влияние различных факторов на коэффициент диссоциации при постоянной температуре 673° абс.

	p	v	a
Начальная система из 2·5 гр. COCl ₂ .	1	1·7	0·22
Прибавка 1 гр. Cl ₂	1·34	1·7	0·086
" " " " " " " "	1	2·47	0·115
Прибавка 1 гр. N ₂	2·17	1·77	0·22
" " " " " " " "	1	3·67	0·302
Без прибавок	0·5	3·4	0·293
" " " " " " " "	2	0·85	0·159

7. Константа равновесия для уравнения $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ при $T = 2675^\circ$. Каковы будут выходы в объемных % NO, если а) N_2 и O_2 взять в эквимолекулярных количествах, б) из воздуха; с) каков должен быть состав смеси, чтобы выход был максимальным?

Реш.:



Если через x обозначить число литров NO в 1 литре газовой смеси после наступления равновесия, то на смесь N_2 и O_2 придется $1-x$ литров. Так как они взяты в эквимолекулярных количествах, то N_2 будет $\frac{1-x}{2}$ литров и столько же O_2 . Если давление над системой P , то парциальные давления будут пропорциональны этим объемам, т.е.

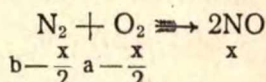
$$p_{\text{NO}} = xP, \quad p_{\text{N}_2} = \frac{1-x}{2} P \quad \text{и} \quad p_{\text{O}_2} = \frac{1-x}{2} P.$$

И тогда

$$K_p = \frac{P^2 \cdot x^2 \cdot 4}{(1-x)^2 \cdot P^2} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}.$$

Откуда $x = 0,0296$, т.е. 2,96%.

б) Придавая x прежнее значение, обозначим через a число литров O_2 и через b число литров N_2 в одном литре смеси до реакции.



Согласно уравнению процесса, из одного O_2 получается два NO , так что для x литров NO понадобится $x/2$ литров O_2 . Тогда останется кислорода $a - \frac{x}{2}$ литров. Аналогично азота останется $b - \frac{x}{2}$ л.

Отсюда парциальные давления будут:

$$p_{NO} = xP; \quad p_{O_2} = \left(a - \frac{x}{2}\right)P; \quad p_{N_2} = \left(b - \frac{x}{2}\right)P.$$

$$K_p = \frac{P^2 x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right)P^2} = \frac{x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right)}.$$

Откуда

$$x^2 - \frac{2K(a+b)x}{K-4} + \frac{4abK}{K-4} = 0.$$

Если для воздуха $a = 0,208$ и $b = 0,792$, то

$$x = 0,023 \text{ литра; т.е. } 2,3\%.$$

с) Решив квадратное уравнение, получим

$$x = \frac{K(a+b)}{K-4} + \sqrt{\frac{K^2(a+b)^2}{(K-4)^2} - \frac{4abK}{K-4}}.$$

Так как $a+b=1$, то

$$x = \frac{K}{K-4} + \sqrt{\frac{K^2}{(K-4)^2} - \frac{4a(1-a)K}{K-4}} = \frac{K}{K-4} + \frac{\sqrt{K^2 - 4a(1-a)K(K-4)}}{K-4}.$$

Для того, чтобы узнать, при каком a будет максимум x , надо взять производную и приравнять ее нулю.

$$dx = d \frac{K}{K-4} + \frac{1}{K-4} d \sqrt{K^2 - 4a(1-a)K(K-4)}$$

$$dx = \frac{1}{K-4} \cdot \frac{d[K^2 - 4a(1-a)K(K-4)]}{2\sqrt{K^2 - 4a(1-a)K(K-4)}}.$$

$$\frac{dx}{da} = - \frac{4K(K-4)d[a(1-a)]}{2(K-4)\sqrt{K^2-4a(1-a)}K(K-4).da};$$

$$d[a(1-a)] = d(a-a^2) = da - 2ada = (1-2a)da.$$

$$\frac{dx}{da} = - \frac{2K(1-2a)}{2\sqrt{K^2-4a(1-a)}K(K-4)} = 0.$$

Раз дробь равна нулю, то числитель есть нуль:

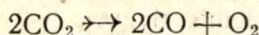
$$-2K(1-2a) = 0.$$

Откуда

$$1-2a=0; \quad a=\frac{1}{2}.$$

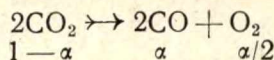
Т.-е. максимальные выходы будут при равных объемах азота и кислорода.

8. Константа равновесия K_p для системы



при 2000° абс. и 1 атм. равна $2.77 \cdot 10^{-6}$. Найти α ?

Реш.:



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}.$$

В системе будет $1-\alpha$ молей CO_2 ; α молей CO и $\alpha/2$ молей O_2 .

Всего $1-\alpha+\alpha+\alpha/2 = 1+\alpha/2$ молей. Тогда парциальные давления будут:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha/2} P; \quad p_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} P; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} P;$$

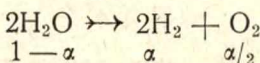
$$K_p = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha/2} \right)^2 P^2 \cdot \frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} P \cdot \frac{1}{(1-\alpha)^2 P^2} = \frac{\alpha^3 P}{2(1+\alpha/2)(1-\alpha)^2}.$$

Так как в данных условиях α мало, то как слагаемым в знаменателе им можно пренебречь.

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{2}; \quad 2.77 \cdot 10^{-6} = \frac{\alpha^3}{2}; \quad \alpha = 0.017.$$

9. 5 гр. водяного пара нагреты до 2257° абс. при давлении в 1 атм. $K_p = 6.936 \cdot 10^{-7}$. Сколько образовалось водорода в см.³ при НТр?

Реш.:



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

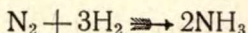
и по предыдущей задаче:

$$K_p = \frac{\alpha^3}{2}; \quad 6.936 \cdot 10^{-7} = \frac{\alpha^3}{2}; \quad \alpha = 0.011.$$

5 гр. H_2O содержат $\frac{5}{18} = 0.277$ молей. Тогда водорода получится $0.277 \cdot 0.011$ молей. Т.-е.

$$0.277 \cdot 0.011 \cdot 22400 = 69.18 \text{ см.}^3 \text{ при НТр.}$$

10. Константа равновесия для системы



при 823°T и 100 атмосферах равна $7,327 \cdot 10^{-4}$.

Определить: а) Выходы NH_3 в объемных % %, если азот и водород взяты в эквимолекулярных количествах, б) выходы в килограммах, если водорода пошло 3000 кило при молекулярных количествах?

Реш.: а) $K_p = \frac{256x^2}{27P^2(1-x)^4}$; $7,327 \cdot 10^{-4} = \frac{256^2}{27 \cdot 100^2(1-x)^4}$
 $x = 0.364$ т.-е. 36.4% .

Если возьмем 100 литров равновесной смеси, то там будет 36.4 литра NH_3 и 63.6 л. ($\text{H}_2 + \text{N}_2$). Если возвратим реакцию обратно, то 36.4 лит. NH_3 дадут 72.8 лит. ($\text{H}_2 + \text{N}_2$). Итого было до реакции $63.6 + 72.8 = 136.4$ лит. смеси, при чем

$$\frac{136.4 \cdot 3}{4} = 102.3 \text{ л. приходится на водород.}$$

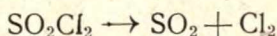
Это будет

$$\frac{102.3 \cdot 2}{22.4} = 9.13 \text{ гр. } \text{H}_2.$$

Тогда из 3000 кило получим

$$\frac{3000000 \cdot 36.4 \cdot 17}{9.13 \cdot 22.4 \cdot 1000} = \underline{9077 \text{ кило.}}$$

11. Константа равновесия для реакции



при 102°C равна 2.37 . Давление 1 атм. SO_2 и Cl_2 взяты в равных весовых отношениях. Сколько объемных % % хлора войдет в реакцию?

Реш.: Вычислим, в каких объемных отношениях взяты SO_2 и Cl_2 . 1 гр. SO_2 займет объем

$$\frac{1 \cdot 22.4}{64} = 0.35 \text{ л. и } 1 \text{ гр. } \text{Cl}_2: \frac{1 \cdot 22.4}{71} = 0.31 \text{ л.}$$

Так что 1 л. их смеси до реакции содержит

$$\frac{0.35}{0.66} = 0.53 \text{ л. } \text{SO}_2 \text{ и } \frac{0.31}{0.66} = 0.47 \text{ л. } \text{Cl}_2.$$

Пусть из одного литра смеси получается x литров SO_2Cl_2 . Тогда

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}.$$

Общий объем системы из 1 л. смеси получится:

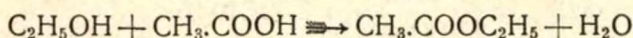
$$(0,53 - x)SO_2 + (0,47 - x)Cl_2 + xSO_2Cl_2 = 1 - x \text{ литров.}$$

$$p_{SO_2} = \frac{0,53 - x}{1 - x} P; \quad p_{Cl_2} = \frac{0,47 - x}{1 - x} P; \quad p_{SO_2Cl_2} = \frac{x}{1 - x} P.$$

$$K_p = \frac{(0,53 - x)(0,47 - x)P^2(1 - x)}{(1 - x)(1 - x)xP}; \quad 2,37 = \frac{(0,53 - x)(0,47 - x) \cdot 1}{(1 - x)x}.$$

$$x = 0,081. \quad \text{Т.-е. хлора прореагирует } \frac{0,081 \cdot 100}{0,47} = \underline{17,23\%}.$$

12. Константа равновесия:



равна 4. Сколько эстера получится, если взять 100 гр. спирта и 20 гр. укс. кислоты?

$$\text{Реш.:} \quad K = \frac{C_{\text{эст.}} \cdot C_{H_2O}}{C_{\text{сп.}} \cdot C_{\text{кисл.}}} = 4.$$

Так как справа и слева одинаковое число молекул, то объемы в формуле сократятся, и посему вместо концентраций можно ставить прямо моли.

Если на 1 моль спирта взять а молей кислоты, то равновесие будет достигнуто, когда получится по х молей эстера и воды.

$$K = \frac{x \cdot x}{(1 - x)(a - x)}.$$

Моль спирта = 46. Моль укс. к. = 60 гр.

$$\text{Взято: } \frac{100}{46} = 2,17 \text{ молей спирта; } \frac{20}{60} = 0,33 \text{ молей уксусной кислоты.}$$

На 1 моль спирта взято

$$\frac{0,33}{2,17} = 0,152 \text{ моля укс. к.}$$

$$K = \frac{x^2}{(1 - x)(0,152 - x)} = 4; \quad x = 0,147.$$

На 1 моль спирта получится 0,147 молей эстера. На 2,17 молей получится $0,147 \cdot 2,17 = 0,319$ молей = $0,319 \cdot 88 = \underline{28,07 \text{ гр.}}$

13. Смесь SO_2 , O_2 и N_2 в молекулярных пропорциях 2,62:1:3,76 была пропущена через катализатор при 1000° абс. и 1 атмосфере. Полученная смесь продуктов имела такие молекулярные соотношения:

$SO_2 - 33,9$; $SO_3 - 17,5$; $O_2 - 10,9$. Найти K_c ?

$$\text{Реш.:} \quad K_c = \frac{C_{SO_3}^2}{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}. \quad C = \frac{\text{число молей}}{\text{объем системы}} = \frac{N}{V}.$$

Тогда

$$K_c = \frac{N_{\text{SO}_3^2} \cdot v}{N_{\text{SO}_2^2} \cdot N_{\text{O}_2}}$$

Здесь v — объем всей системы после равновесия. По формуле Клапейрона

$$v = \frac{RTn}{p},$$

где n — число всех молей системы, включая и азот.

Тогда

$$K_c = \frac{N_{\text{SO}_3^2} \cdot RTn}{N_{\text{SO}_2^2} \cdot N_{\text{O}_2} \cdot p}$$

Вычислим n . Полученная смесь содержит 33,9 SO_2 и 17,5 SO_3 , которые образовались также из SO_2 . Так что всего прошло $33,9 + 17,5 = 51,4$ SO_2 . Если на 2,62 SO_2 приходилось 3,76 N_2 , то на 51,4 придется

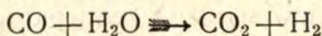
$$\frac{3,76 \cdot 51,4}{2,62} = 73,76 \text{ молей } \text{N}_2.$$

Тогда всего будет

$$n = 33,9 + 17,5 + 10,9 + 73,76 = 136,06 \text{ молей.}$$

$$K_c = \frac{17 \cdot 5^2 \cdot 136,06 \cdot 0,082 \cdot 1000}{33,9^2 \cdot 10,9 \cdot 1} = \underline{273,1}.$$

14. Определить состав равновесной смеси:

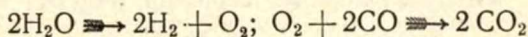


при 1300° и 1 атмосфере, если α для $\text{CO}_2 = 0,0000407$ и для $\text{H}_2\text{O} = 0,0000266$ и если CO и H_2O взяты в равных объемах?

Реш.:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}$$

Реакция водяного газа складывается из двух уравнений:



$$K_p^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad K_p^{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2}.$$

Вычислим из первого уравнения p_{H_2} и из второго p_{CO_2} и подставим в уравнение изотермы для водяного газа.

$$p_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{K_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}}}; \quad p_{\text{CO}_2} = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}^2}{K_p^{\text{CO}_2}}};$$

$$K_p = \frac{\sqrt{\frac{K_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}^2}{K_p^{\text{CO}_2}}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}} = \sqrt{\frac{K_p^{\text{H}_2\text{O}}}{K_p^{\text{CO}_2}}}.$$

Определяем $K_p^{H_2O}$ из α (см. задачу 9 стр. 280)

$$K_p^{H_2O} = \frac{1}{2} \alpha^3 = \frac{1}{2} (2,66 \cdot 10^{-5})^3 = 9,41 \cdot 10^{-15}.$$

$$K_p^{CO_2} = \frac{1}{2} (4,07 \cdot 10^{-5})^3 = 33,709 \cdot 10^{-15}.$$

Откуда

$$K_p = \sqrt{\frac{9,41 \cdot 10^{-15}}{33,709 \cdot 10^{-15}}} = \underline{0,5282}.$$

Возьмем по литру CO и H₂O и пусть превратится каждого газа по x литров. Тогда останется $1-x$ литров CO и $1-x$ литров H₂O.

Парциальные давления будут пропорциональны объемам. Тогда

$$K_p = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 0,5282.$$

Откуда $x = 0,42089$. Т.-е. 42,089%.

Таким образом из ста литров смеси (50 литров CO + 50 литров H₂O) получим $0,42 \cdot 50 = 21$ л. H₂ и $0,42 \cdot 50 = 21$ л. CO₂. И останется $100 - 42 = 58$ л. Т.-е. CO будет 29 л. и H₂O тоже 29 л. Отсюда состав смеси:

$$\underline{29\% \text{ CO}; 29\% \text{ H}_2\text{O}; 21\% \text{ CO}_2 \text{ и } 21\% \text{ H}_2.}$$

15. Водяной пар при высоких температурах реагирует с железом по уравнению:



При 900° манометр показывает давление в системе 121,1 мм. Парциальное давление H₂O равно 49,3. Найти константу равновесия и % % выходы H₂?

Реш.: $K_p = \frac{p_{H_2}^4}{p_{H_2O}^4}$, ибо парциальные давления твердых веществ постоянны и посему входят в константу.

$$K_p = \frac{71,8^4}{49,3^4} = 4,42.$$

Если в литре равновесной смеси будет x литров H₂, то воды будет $1-x$ и тогда

$$p_{H_2} = xP; p_{H_2O} = (1-x)P$$

$$4,42 = \frac{x^4}{(1-x)^4}.$$

Откуда $x = \underline{0,5918}$. Т.-е. 59,18%.

§ 149. Методы исследования газовых равновесий.

Для того, чтобы получить константу газового равновесия, необходимо знать парциальные давления газов, находящихся в системе. Эти давления лишь в редких случаях могут быть измерены непосредственно, их обычно вычисляют из наблюдений над изменением различных свойств системы при термической диссоциации. Если какой-либо газ под влиянием нагревания диссоциирует, то по мере диссоциации изменяются его плотность, теплопроводность, давление, иногда цвет и проч. По величине этих изменений и можно судить о степени диссоциации. Наиболее важным свойством является плотность газа.

Плотность газовой системы измеряется по методу Дюма (1827) и В. Майера (1878).

По методу Дюма исследуемое вещество помещается во взвешенный стеклянный или фарфоровый сосуд (~ 250 см.³), после чего шейка сосуда оттягивается в капилляр. Теперь помещают сосуд в баню с известной температурой, и по наступлении равновесия сосуд запаивается, при чем отмечают барометрическое давление. По охлаждении взвешивают снова и определяют объем сосуда наполнением водой и взвешиванием. Зная объем, температуру и вес газа, можем вычислить его плотность.

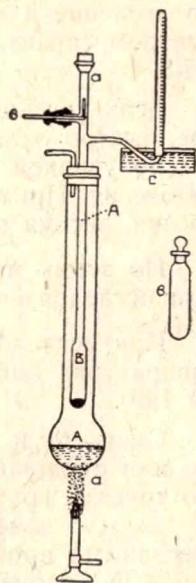
По этому методу измерялась диссоциация Br_2 , J_2 , SO_2Cl_2 , NO_2 и др.

Метод В. Майера несколько удобнее Дюма.

Муфта А содержит жидкость, кипением которой поддерживается определенная и постоянная температура в сосуде В. На дно последнего положен кусок асбеста, чтобы не пробить трубку при введении навески. Навеска помещается сверху трубки В в ампулке и поддерживается там палочкой в. Начинают теперь кипятить жидкость в муфте до прекращения выделения пузырьков воздуха из трубки С, подводят ее под эвдиометр и, вынув палочку в, вбрасывают вещество в сосуд В. Здесь оно испаряется, возможно диссоциирует и вытесняет объем воздуха, равный объему своего пара. Делают отсчет в эвдиометре и из веса, объема, давления и температуры вычисляют плотность.

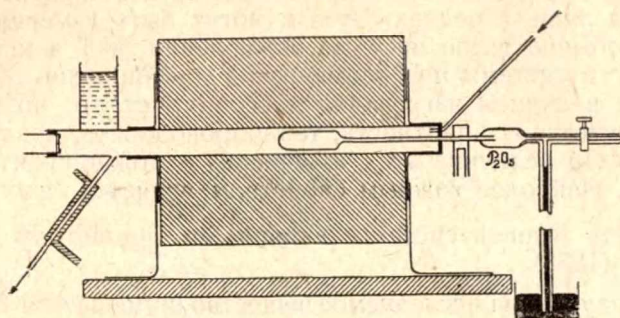
В различных специальных случаях прибор видоизменяется сообразно требуемым условиям. Так, для окисляющихся веществ прибор наполняется инертным газом, для легко разлагающихся—применяется вакуум. При высоких температурах сосуда делают из фарфора, Pt, Jp и др. и нагревают электрической печью. Вещество тогда вбрасывается электромагнитом и температуру измеряют термпарой или платиновым термометром.

Метод Майера применяется весьма часто для определения плотности пара самых разнообразных веществ вплоть до металлов. Из термических диссоциаций здесь промерялись CO_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , S_8 и др.



Чертеж 197. Прибор В. Майера.

В некоторых сравнительно редких случаях удается непосредственно промерить парциальное давление водорода по методу Левенштейна (Löwenstein 1906).



Чертеж 198. Установка Левенштейна.

Платиновый или иридиевый эвакуированный сосуд А помещен в фарфоровую трубку, нагреваемую в электрической печи до желаемой высокой температуры. Через фарфоровую трубку пропускается газ, одним из продуктов диссоциации которого должен быть водород. При высокой температуре эксперимента водород диффундирует сквозь платину, другие же газы нет. Диффузия продолжается до наступления одинакового давления водорода как в сосуде А, так и вне его. Это давление и есть парциальное давление водорода, измеряемое манометром справа. Здесь промерялись диссоциации H_2O , HCl , HBr , HI и H_2S .

Если систему, находящуюся в равновесии при высокой температуре, быстро охладить, то равновесие не успеет сдвинуться, и из анализа полученной смеси можно вычислить количество газов в момент равновесия. Применение катализатора, ускоряющего наступление равновесия, весьма в данном случае помогает делу.

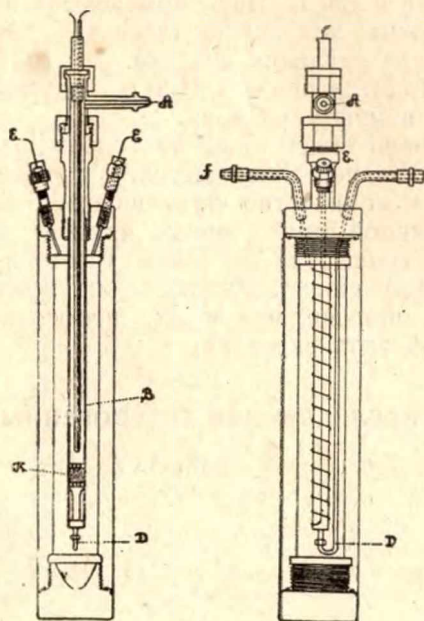
По этому методу работает установка Хабера (1905), на которой была исследована диссоциация NH_3 , H_2O , SO_3 , NO , COCl_2 и др.

При исследовании равновесия NH_3 при высоких давлениях и температурах Хабер сконструировал следующий аппарат (1913) (чертеж 199).

Смесь N_2 и H_2 проходит через впускное отверстие А в кварцевую или стеклянную трубку В, помещенную в тонкостенную железную трубку. Трубка В содержит терпару, провода которой выходят сверху, и над суженной своей частью—катализатор К между асбестовыми пробками. В дно железной трубки входит металлическая трубка Д, отводящая газы наружу. Железная трубка обвита нагревательной спиралью, концы которой выходят из трубок Е.

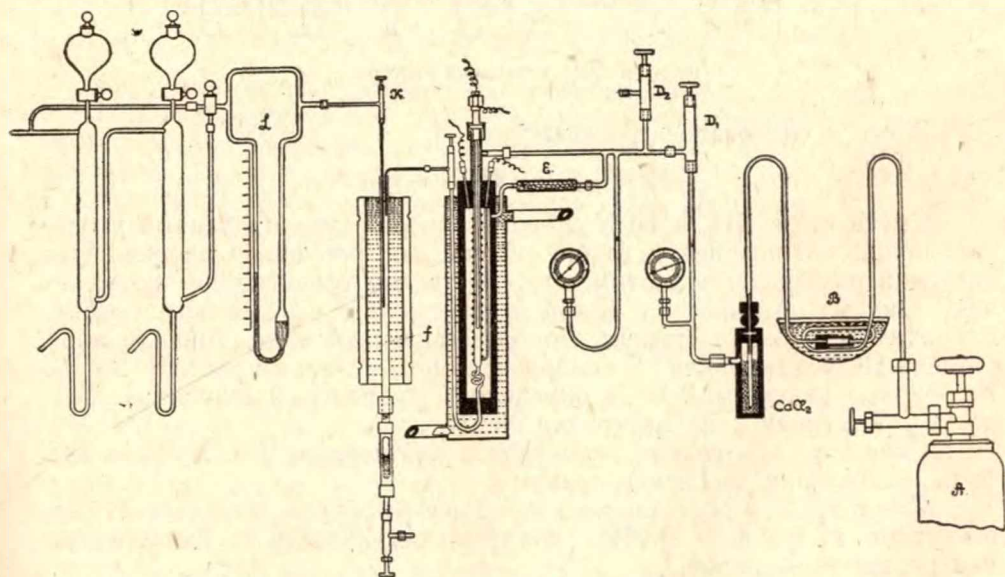
Так как эксперименты производятся при высоких давлениях, то, чтобы железная трубка могла их выдержать, на нее дается давление снаружи. С этой целью она помещается в стальной толстостенный цилиндр, в который подается противодействие через трубку F. Про-

пространство между железной трубкой и цилиндром заполняется рыхлым асбестом.



Чертеж 199. Прибор Хабера для синтеза NH_3 .

Вся установка имеет следующий вид.



Чертеж 200. Установка Хабера для синтеза NH_3 .

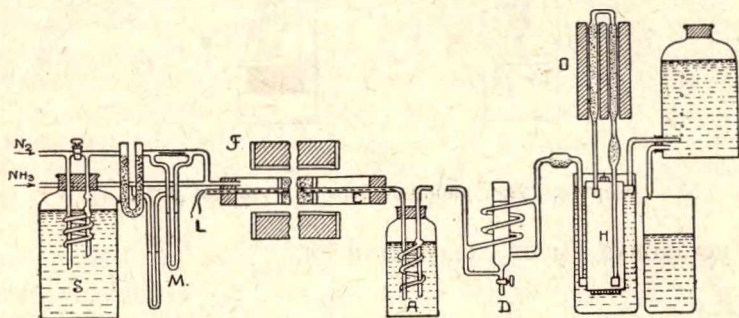
Смесь N_2 и H_2 подается из бомбы А и проходит через сосуд В с палладиевым асбестом. Он находится в ванне из сплавленной селитры и служит для перевода примеси кислорода в воду, которая поглощается в сосуде с $CaCl_2$. Печь помещается в муфте с холодной водой. Кран D_1 служит для впуска газов, D_2 для предварительной эвакуации прибора для удаления воздуха.

В трубке Е находится пемза с H_2SO_4 для поглощения NH_3 , могущего просочиться в муфту из печи.

По выходе из печи смесь газов поступает в установку для анализа. Смесь иногда сильно охлаждается в трубке f , находящейся в холодильной смеси, и количество сгустившегося NH_3 учитывается в толстостенной стеклянной трубке вниз. Аммиак может быть также здесь отобран через кран. Или же смесь газов прямо поступает на измеритель скорости течения L. Отсюда она может пойти в поглощительные колонки, или же, минуя их, непосредственно в газовый интерферометр, где и анализируется.

§ 150. Методы исследования гетерогенных равновесий.

1. Установка Бедгера (Badger. 1924).



Чертеж 201. Установка Бедгера.

Здесь исследовалось равновесие:



Смесь газов NH_3 и HCN проходит через активированный уголь, находящийся в кварцевой трубке. Смесь для изменения парциальных давлений разбавляется азотом, что собственно равносильно применению вакуума. Аммиак из бомбы входит слева в нижнюю трубку. В верхнюю трубку поступает азот, насыщающийся до той или иной степени HCN в змеевичке S, содержащем подкисленный раствор $NaCN$. Количество увлекаемой HCN определяется заранее и зависит от скорости протекания и концентрации $NaCN$.

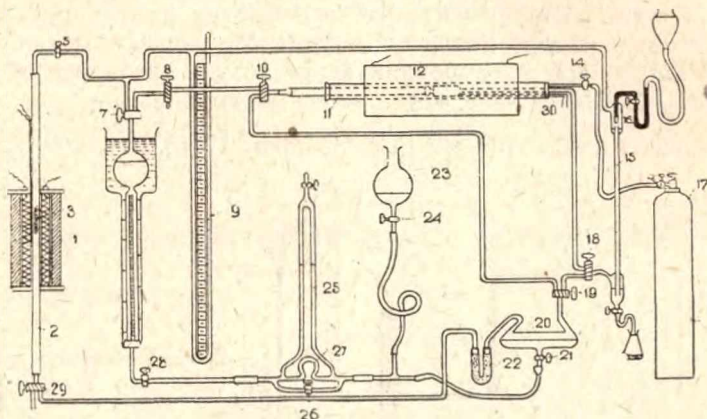
Скорость протекания измеряется реометрами M. HCN может быть по желанию выключен краном.

Смесь HCN и N_2 сушится в U-образной трубке и вместе с NH_3 поступает на уголь в трубке, находящуюся в печи F. Температура измеряется термпарой L.

Уголь очищается нагреванием в вакууме до 500° и промывается струей N_2 . Смесь газов берется для анализа только после получасово-

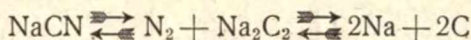
го пропускания. Она выходит через трубку С в поглотитель А (их два) с водой, где удерживаются HCN и NH₃. Оставшаяся смесь N₂ и H₂ сушится серной кислотой в D и P₂O₅ в следующей трубке и поступает в сосуд Н, где водород определяется по теплопроводности газовой смеси. Этот анализ проверяется сжиганием H₂ в трубке О с CuO и измерением объема оставшегося N₂ по весу воды, вытесняемой им из правой бутылки в стакан. Количества HCN и NH₃ определяются из анализа жидкости из поглотителей А.

2. Установка Е. Гёрнси (Guernsey. 1926).

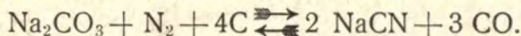


Чертеж 202. Установка Гёрнси.

Здесь исследуется равновесие:



с тем, чтобы подойти к вопросу о равновесии



Метод состоит в пропускании определенного количества инертного газа над нагреваемым NaCN и анализе образующихся продуктов. В качестве инертного газа берется гелий, ибо азот участвует в равновесии. Гелий подается в систему из бомбы 17 через кран 8 или 29. NaCN (2—3 гр.) перемешан с коксом для достижения большей поверхности и помещен в металлическую трубку 12 (27 см.) с графитовой обкладкой.

Твердые продукты диссоциации собираются в левой части трубки и отсюда берутся для анализа. Трубка имеет кварцевую муфту 11, наполняемую гелием через кран 14, и помещается в электрической печи.

Печь 1 содержит металлический Mg и служит для поглощения азота как при очистке гелия, так и при анализе продуктов равновесия. Бюретка измеряет объем продуктов разложения, манометр 9 измеряет давление в системе и сосуд 23 содержит запас ртути. Ртутный насос 15 передвигает газы в системе как для очистки, так и для достижения равновесия.

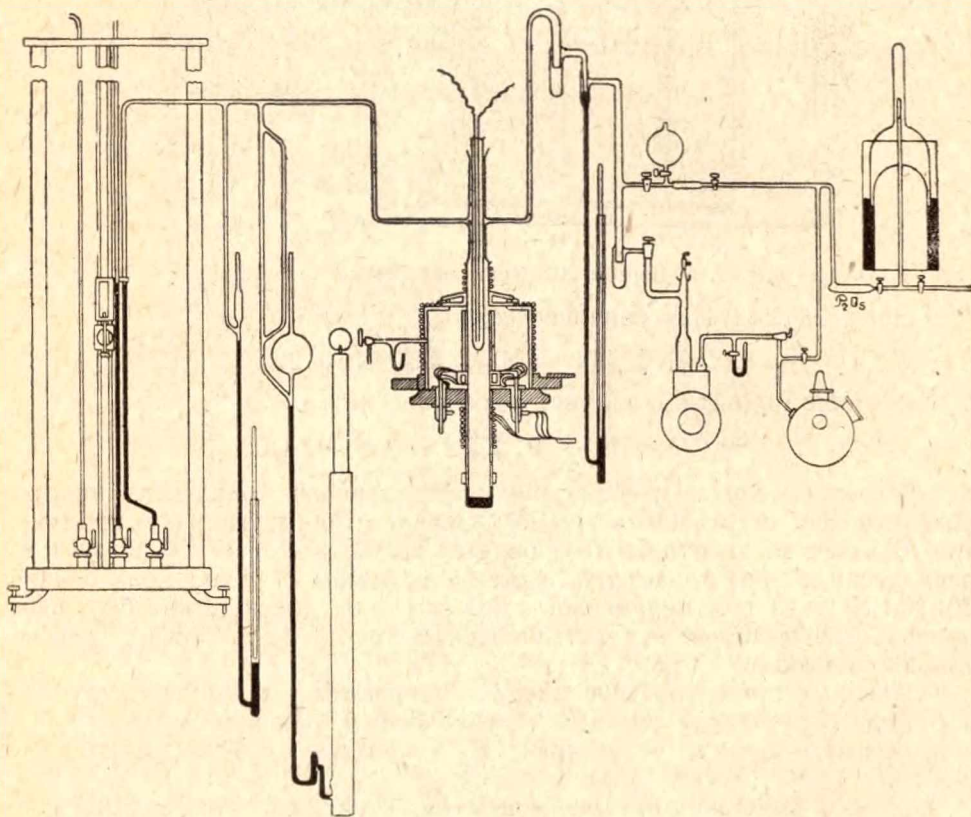
Манометр 25 измеряет скорость протекания ртути по принципу таких же приборов для газов (см. стр. 21, рис. 15)—скорость течения ртути по капилляру 27 вызывает разницу уровней ртути в 25.

После эвакуации прибора и наполнения гелием печь 1 нагревается до 625° , и гелий циркулирует для очистки через Mg в течение 6-ти часов, отдавая примешанный азот. За это время порция газа проходит через Mg около 40 раз. При этом газ продвигается насосом 15 через 20—22—29—2—3—5—15—18—12—10—19—20, минуя только бюретку 6, наполненную в это время ртутью.

Теперь нагревают печь 12 до $600\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ и начинают эксперимент. Гелий продвигается теперь давлением ртути в 20, куда она перетекает из бюретки. Скорость течения измеряется реометром 25 ($2.5\text{--}7\text{ см.}^3$ в минуту). Газ проходит путь 20—29—5—15—18—12—8—7.

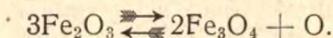
По окончании эксперимента газ из бюретки идет в печь (поднимают 23), где отдает азот. Отсюда нитрид Mg извлекается, и его разлагают, улавливая NH_3 в титрованную кислоту. Анализируют также и налет Na_2C_2 , NaCN и Na в металлической трубке.

3. Установка Зозмена (R. Sosman. 1916).



Чертеж 203. Установка Зозмена.

Исследуемое гетерогенное равновесие:



Навеска Fe_2O_3 помещается в электрическую вакуум печь А в маленьком платиновом тигле, подвешенном на платиновых проволоках в трубке В. Последняя сделана из сплава платины с родием и

служит как резервуаром для нагревательного пространства, так равно и источником тепла, ибо ток проходит прямо через нее. Она находится в трубке из магнезии и окружена вакуум-муфтой С. Этот вакуум не зависит от вакуума внутри трубки и предохраняет трубку от деформации при высоких температурах.

Места входа проводов в печь и наружная муфта охлаждаются змеевиками с водой. Температура измеряется термопарой, провода которой выходят вверх из трубки. Давление в системе измеряется тремя манометрами: мак-леодом M_1 емкостью 500 см.³— M_2 емкостью 50 см.³ и ртутным, дающим отсчет до 0.01 мм. Такая серия дает возможность измерять давление от 25 атм. до 0.000001 мм. Нг.

Кислород поступает в систему из газометра D через P_2O_5 -трубку и кран С. Он получается из Na_2O_2 , пропускается через CuO при 650° для удаления могущего быть H_2 и, после сушки $CaCl_2$ и P_2O_5 , сохраняется над ртутью. Е и F два вакуум-насоса. Равновесие промерено при 1100° и 1200° С.

§ 151. Термодинамический вывод уравнения изотермы.

Возьмем какую-либо газовую реакцию



Обозначим парциальные давления веществ в момент равновесия через p_a , p_b , p_c и p_d и энтропии эквивалентов через S_A , S_B , S_C и S_D соответственно.

Пусть реакция пройдет по стрелке так, что вещества А и В прореагируют по dm эквивалента и вещества С и D в таком же количестве получатся. Тогда энтропии всех веществ изменятся на $S_A dm$, $S_B dm$, $S_C dm$ и $S_D dm$ и выделится количество тепла $Q dm$, если Q выделяется на целый эквивалент.

Изменение энтропии согласно второму закону связано с тепловым эффектом совершенно определенным образом:

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T}.$$

И так как температура постоянна, то

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T};$$

Обратим здесь еще раз внимание на то, что теплота Q в полученной формуле есть теплота приданная системе.

Подсчитаем теперь изменение энтропии для вышеприведенной реакции и подставим в формулу второго закона. При всех суммарных подсчетах различных величин, относящихся к равновесной химической системе, условимся раз навсегда величины исчезающих веществ считать отрицательными и получающихся положительными (см. стр. 51). Тогда изменение энтропии для всей системы будет

$$-S_A dm - S_B dm + S_C dm + S_D dm = -\frac{Q dm}{T}.$$

Перед Q здесь поставлен знак минус, ибо Q есть теплота выделившаяся, т.е. отданная, а в формуле второго закона она приданная.

Сокращаем полученное выражение на dm и подставляем энтропии из формулы

$$S = C_v \ln T + R \ln v + S'.$$

Вводя вместо объема парциальные давления из формулы $pv = RT$, получим:

$$S = C_v \ln T + R \ln \frac{RT}{p} + S' = C_v \ln T + R \ln RT - R \ln p + S'.$$

И суммируя:

$$-S_A = -C_v' \ln T - R \ln RT + R \ln p_a - S'.$$

$$-S_B = -C_v'' \ln T - R \ln RT + R \ln p_b - S''.$$

$$+S_C = +C_v''' \ln T + R \ln RT - R \ln p_c + S''.$$

$$+S_D = +C_v^{iv} \ln T + R \ln RT - R \ln p_d + S^{iv}.$$

$$\begin{aligned} -S_A - S_B + S_C + S_D &= (-C_v' - C_v'' + C_v''' + C_v^{iv}) \ln T + \\ &+ R (\ln p_a + \ln p_b - \ln p_c - \ln p_d) - S' - S'' + S'' + S^{iv} = -\frac{Q}{T}. \end{aligned}$$

Обозначая суммы через Σ и превращая сумму логарифмов в дробь, получим

$$\Sigma C_v \ln T + R \ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d} + \Sigma S' = -\frac{Q}{T}.$$

Делим все на R и переносим члены:

$$\frac{\Sigma C_v \ln T}{R} + \frac{Q}{RT} + \frac{\Sigma S'}{R} = -\ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d}.$$

Меняем знак перед \ln :

$$\ln \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b} = \frac{Q}{RT} + \frac{\Sigma C_v \ln T}{R} + \frac{\Sigma S'}{R}.$$

Если температура постоянна, то все члены правой части будут также постоянны, ибо Q и C_v зависят лишь от температуры. Обозначим их через $\ln K$:

$$\frac{Q}{RT} + \frac{\Sigma C_v \ln T}{R} + \frac{\Sigma S'}{R} = \ln K \dots \dots \dots (1)$$

Тогда

$$\ln \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b} = \ln K. \text{ Т.е. } \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b} = K,$$

что и требовалось доказать.

Для более сложных реакций, где будет больше компонентов и они будут входить в уравнение с сложными коэффициентами, рассуж-

дения принципиально не меняются. Как известно, коэффициенты химического уравнения будут в уравнении изотермы фигурировать в качестве показателей степени.

Количественная проверка закона действующих масс относится к одной из самых трудных задач экспериментальной физико-химии, ибо необходимо определить количества веществ, находящихся в равновесии, не выделяя их из системы. Как только мы удалим часть какого-либо вещества из системы, реакция сейчас же двинется в сторону образования этого вещества, и получится новое равновесие. Произвести количественный учет химического равновесия удалось лишь в очень немногих случаях и только лишь очень опытным экспериментаторам в соответствующей благоприятной обстановке. Так Боденштейн (1905) дает такие цифры для реакции

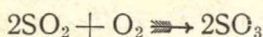


Таблица 30.

Закон действующих масс для SO_3 .

P_{SO_3}	P_{SO_2}	P_{O_2}	K_p
0,325	0,273	0,402	3,56
0,338	0,309	0,350	3,38
0,364	0,456	0,180	3,54
0,365	0,470	0,167	3,51
0,355	0,481	0,164	3,32
0,334	0,564	0,102	3,48
0,333	0,566	0,101	3,47

§ 152. Уравнение изохоры реакции.

Если у системы, находящейся в равновесии, изменить температуру, то равновесие смещается в ту или иную сторону в зависимости от знака и величины теплового эффекта. Зависимость константы равновесия от температуры выведена Фан'т Хоффом (1884).

Продифференцируем формулу (1) предыдущей страницы.

$$d \ln K = d \frac{Q}{RT} + d \frac{\Sigma C_v \ln T}{R} + d \frac{\Sigma S'}{R}.$$

Дифференциал первого члена:

$$d \frac{Q}{RT} = \frac{1}{R} d \frac{Q}{T} = \frac{1}{R} \frac{T dQ - Q dT}{T^2} = \frac{dQ}{RT} - \frac{Q dT}{RT^2}.$$

Дифференциал второго:

$$d \frac{\Sigma C_v \ln T}{R} = \frac{\Sigma C_v}{R} d \ln T = \frac{\Sigma C_v dT}{RT}.$$

Дифференциал третьего, как постоянной величины, есть нуль.

Тогда

$$d \ln K = \frac{dQ}{RT} - \frac{Q dT}{RT^2} + \frac{\Sigma C_v dT}{RT}.$$

Деля все уравнение на dT , получим:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{dQ}{RTdT} - \frac{Q}{RT^2} + \frac{\Sigma C_v}{RT} \dots \dots \dots (1)$$

Согласно уравнения Кирхгоффа

$$\frac{dQ}{dT} = -\Sigma C_v.$$

Деля обе части на RT , получим

$$\frac{dQ}{RTdT} = -\frac{\Sigma C_v}{RT}.$$

Отсюда видно, что первый и третий член правой части (1) в сумме дают нуль, в силу чего они сократятся, и мы получаем окончательно

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Полученное выражение называется уравнением изохоры реакции, ибо здесь изменяется только температура, объем же остается постоянным (C_v).

Для теплового эффекта возможны три случая: он может быть положительным, т.е. реакция будет иметь экзотермический ход,—отрицательным, т.е. она будет эндотермична и, наконец,—равен нулю.

Если $Q > 0$, то правая часть уравнения изохоры отрицательна, следовательно отрицательна и левая, а это значит, что с повышением температуры константа K уменьшается.

Так, Хабер дает такие цифры для реакции

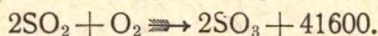
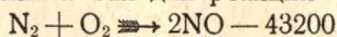


Таблица 31.

Зависимость константы равновесия от температуры для SO_3 .

t°	K	t°	K
450	188	610	10,5
500	72	700	4,0
515	65	800	1,8
553	24	900	0,6
600	14,9		

Если $Q < 0$, то правая часть уравнения изохоры положительна, значит положительна также и левая, т.е. с повышением температуры константа K увеличивается. Так для реакции



имеем

Таблица 32.

Зависимость константы равновесия от температуры для NO.

T	$\sqrt{K} \cdot 10^3$	T	$\sqrt{K} \cdot 10^3$
1500	2,48	2500	45,5
1700	4,88	2700	62,5
1900	11,5	2900	82,4
2100	19,9	3200	117,0
2300	31,2		

Если $Q=0$, то константа от температуры не зависит. Для реакции эстерификации уксусной кислоты спиртом



протекающей без заметного теплового эффекта, имеем

Таблица 33.

Зависимость константы равновесия от температуры для эстерификации.

t°	K
20	0,652
100	0,656
170	0,666
200	0,673
220	0,665

Для вычислений уравнение изохоры применяется в интегрированном виде, при чем интегрирование производится в узких пределах температуры, чтобы Q можно было считать за постоянную величину.

Тогда

$$\int_{K_1}^{K_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{QdT}{RT^2} = -\frac{Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.$$

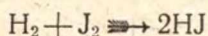
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{Q}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right), \text{ или } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Здесь мы получаем зависимость между пятью величинами, из которых обычно запрашивается Q .

Определяя две константы равновесия K_1 и K_2 при двух температурах T_1 и T_2 , их подставляют в интегрированное уравнение изохоры, и сравнивают вычисленное Q с наблюдаемым в калориметре.

Так, для реакции $\text{NH}_4\text{HS} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ вычисленное $Q = 21410$. Калориметр дает 21640.

Для $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ вычисляется $Q = -12900$. Находим -12500
 Для реакции образования иодистого водорода



имеем следующие цифры.

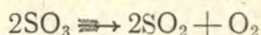
Таблица 34.

Тепловой эффект по интегрированному уравнению изохоры.

T	K	Q выч.	Q найд.
793	6,12	2222	2222
773	6,4	2084	2084
753	6,6	1951	1950
733	6,9	1821	—
713	7,1	1696	—
693	7,4	1575	—
673	7,6	1459	1461
653	7,9	1343	1347
633	8,2	1237	1239
613	8,4	1135	—
593	8,7	1038	—
573	8,9	942	943
553	9,2		

Задачи.

1. Для реакции



имеем следующие константы K_c :

t°	528	727	897
K	$1 \cdot 55 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 54 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 16 \cdot 10^{-2}$

Каковы соответствующие тепловые эффекты на моль SO_3 ?

Реш.:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); 2,3 \lg \frac{3 \cdot 54 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 55 \cdot 10^{-5}} = \frac{Q}{1 \cdot 986} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{801} \right).$$

$$Q = -43200; 2 \cdot 3 \lg \frac{8 \cdot 16 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 54 \cdot 10^{-3}} = \frac{Q}{1 \cdot 986} \left(\frac{1}{1170} - \frac{1}{1000} \right); Q = -42600.$$

Среднее $Q = -42900$; на моль SO_3 : $Q = -21450$.

§ 153. Принцип Ле-Шателье (1884).

Выше мы рассмотрели влияние на систему, находящуюся в равновесии, изменения концентраций, давления и температуры. Изменения, происходящие в системе под влиянием этих воздействий, являются следствием некоторой весьма широкой законности, установленной Ле-Шателье.

Если мы на систему, находящуюся в физико-химическом равновесии, будем воздействовать извне изменяя параметры, то в системе возникнут самопроизвольные процессы, стремящиеся это воздействие ослабить.

Так, если реакция идет с выделением тепла, то при нагревании равновесной системы реакция пойдет обратно в силу уменьшения константы, т.-е. с поглощением тепла. Если мы увеличиваем концентрацию какого-либо ингредиента, то реакция сама собой идет так, чтобы эту концентрацию уменьшить.

Если реакция сопровождается увеличением объема, то повышение давления также вызывает обратную реакцию, идущую с уменьшением объема, в силу уменьшения коэффициента α .

Принцип Ле-Шателье может быть применен и для перехода агрегатных состояний. Так, нагревание жидкости ведет всегда к увеличению ее упругости пара, ибо испарение идет с поглощением тепла. Растворимость соли увеличивается с повышением температуры, ибо растворение почти всегда сопровождается поглощением тепла. Если мы имеем равновесную систему из одного компонента и двух фаз—жидкой и твердой, то при повышении давления удельно более легкая фаза будет исчезать, ибо она имеет больший объем, чем другая.

Возможно, что в принципе Ле-Шателье мы имеем аналогию с биологическим явлением приспособления организмов к окружающей среде.

§ 154. Свободная энергия химической реакции.

Чем больше будет константа равновесия K для данной реакции, тем реакция пройдет дальше вправо и тем, следовательно, полнее прореагируют друг с другом левые ингредиенты. Мы говорим в таком случае, что они обладают большим сродством друг к другу. Однако сама константа является не достаточно удобной мерой для измерения сродства. Мы вправе пред'явить к фактору, являющемуся мерой сродства, следующие требования. Он должен:

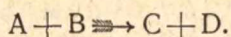
1. Перечисляться на механические единицы.
2. Уменьшаться при произвольном процессе.
3. Равняться нулю при равновесии.
4. Его убыль должна быть наибольшей при реакции, приводящей к наиболее устойчивому равновесию сравнительно с другими возможными реакциями.

Хельмгольц (1882) предложил в качестве такого фактора использовать максимальную работу, совершаемую химической реакцией, или что то же, ее свободную энергию. Фан'т Хофф (1883) развил эту идею и придал ей математическую форму.

Свободной энергией реакции наз. максимальная работа, совершаемая реакцией при обратимом ходе и изотермических условиях.

Это есть сумма работ, совершаемых всеми ингредиентами, когда они переходят: исходные—от начальных концентраций к концентрациям равновесия и получающиеся—от концентраций равновесия к конечным концентрациям.

Вычислим максимальную работу какой-либо химической реакции



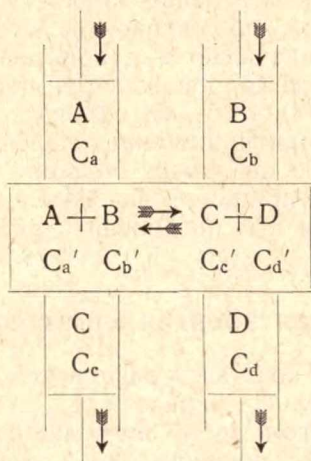
Пусть начальные концентрации веществ А и В будут C_a и C_b , и конечные концентрации С и D будут C_c и C_d . Назовем эти концентрации „свободными“, ибо мы можем выбирать их произвольно.

Концентрации тех-же веществ в равновесной системе: C_a' , C_b' , C_c' и C_d' .

Тогда:

$$\frac{C_c' \cdot C_d'}{C_a' \cdot C_b'} = K_c.$$

Вообразим теперь себе следующую идеальную конструкцию:



Чертеж 204. Ящик равновесия.

Пусть в среднем весьма большом пространстве находятся все четыре ингредиента в химическом равновесии при постоянной температуре. Это пространство снабжено четырьмя окошками, затянутыми полупроницаемыми перегородками, проходимыми лишь для тех газов, что находятся в цилиндрах по другую сторону перегородок. Окошки снабжены герметическими заслонками, которые можно открывать и закрывать по желанию.

Такая конструкция называется „ящиком равновесия“. Она введена в химическую термодинамику Фан'т Хоффом с тем, чтобы можно было конкретно представить себе, каким образом химическая реакция может протекать изотермически и обратимо в термодинамическом смысле (см. § 49 стр. 75), ибо обратимая химическая реакция реально протекает всегда самопроизвольно и в одну сторону, т.е. необратимым путем. Т.о. не следует смешивать обратимую химическую реакцию и обратимый в термодинамическом смысле процесс. К несчастью на всех языках оба термина, столь различные по смыслу, звучат одинаково.

Воспроизведем теперь с этой конструкцией следующие манипуляции. Поместим в цилиндрах А и В по одному молю веществ А и В при свободных концентрациях C_a и C_b . Меняя положение поршня

приведем концентрации обоих газов изотермически и обратимо к концентрациям равновесия C_a' и C_b' (собственно к концентрациям на бесконечно-малую величину большим, чем концентрации равновесия). В это время оба газа совершат работу, которая может быть рассчитана по формуле

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Откроем теперь заслонки и дадим т. о. обоим газам диффундировать в ящик равновесия. Так как эта диффузия идет при бесконечно-малой разнице концентраций, то здесь никакой работы не совершается. В ящике оба газа вступают в реакцию и дают вещества С и D.

Как только началась диффузия А и В, откроем также заслонки у С и D и дадим продуктам реакции уходить из ящика по мере их образования. Так как ящик взят весьма большим, то присутствие в нем ничтожного избытка С и D не изменит заметно концентраций равновесия.

Пусть С и D уходят из ящика подобно А и В при бесконечно-малой разнице концентраций, т.е. также без совершения работы.

Когда из ящика продиффундирует по молю С и D, закроем все заслонки и остановим т. о. реакцию. Теперь меняем положение поршней у С и D, приводя равновесные концентрации обоих газов к свободным концентрациям C_c и C_d по-прежнему изотермически и обратимо.

Т. о. мы два моля веществ А и В при концентрациях C_a и C_b превратим в два моля С и D при концентрациях C_c и C_d изотермически и обратимо. Максимальная работа, совершенная при этом, равна сумме работ расширения или сжатия каждого газа.

Обозначая работу каждого вещества через А с соответствующим знаком, получим

$$A_a = RT \ln \frac{C_a}{C_a'}, A_b = RT \ln \frac{C_b}{C_b'}, A_c = -RT \ln \frac{C_c}{C_c'}; A_d = -RT \ln \frac{C_d}{C_d'}.$$

Общая работа реакции равна сумме работ ингредиентов:

$$A = RT \left(\ln \frac{C_a}{C_a'} + \ln \frac{C_b}{C_b'} - \ln \frac{C_c}{C_c'} - \ln \frac{C_d}{C_d'} \right).$$

Переходя от суммы логарифмов к логарифму произведения, получим:

$$A = RT \ln \frac{C_a \cdot C_b \cdot C_c' \cdot C_d'}{C_a' \cdot C_b' \cdot C_c \cdot C_d}.$$

Развертывая логарифм снова, имеем:

$$A = RT \ln \frac{C_c' \cdot C_d'}{C_c' \cdot C_b'} + RT \ln \frac{C_a \cdot C_b}{C_c \cdot C_d}.$$

Дробь первого логарифма есть K_c :

$$A = RT \ln K_c + RT \ln \frac{C_a \cdot C_b}{C_c \cdot C_d}.$$

Правый член можно преобразовать следующим образом. Суммируя \ln свободных концентраций по уравнению процесса, получим:

$$\Sigma \ln C = -\ln C_a - \ln C_b + \ln C_c + \ln C_d = -\ln \frac{C_a \cdot C_b}{C_c \cdot C_d}.$$

Откуда

$$A = RT \ln K_c - RT \Sigma \ln C.$$

Полученное выражение, подобно ЗДМ, также часто называется изотермой реакции, ибо отсюда легко вывести постоянство K при $T = \text{const}$.

Если начальные концентрации веществ A и B и конечных веществ C и D выберем равными единице, то второй член равен нулю. Заметим, что он будет равен нулю также и в том случае, если $C_a \cdot C_b = C_c \cdot C_d$. Тогда

$$A = RT \ln K_c.$$

Если начальные концентрации выбрать такими, что они как раз будут равны концентрациям равновесия, то очевидно при всех манипуляциях не произойдет никакой реакции, т.-е. сродство будет равно нулю.

$$A = RT \ln K - RT \ln K = 0.$$

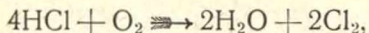
Т. о. сродство определяется как природой ингредиентов, так и свободными концентрациями и температурой. Очевидно выражение „водород обладает большим сродством к кислороду“ не имеет никакого смысла.

Однако возможность выбора свободных концентраций представляется далеко не всегда, и посему обычно приходится пользоваться полной формулой.

Выведенные формулы справедливы конечно только для реакций, идущих при $v = \text{const}$, ибо иначе надо будет учитывать внешнюю работу избыточно образующихся молей. Надо заметить, что в величину максимальной работы химической реакции, как меры сродства, эта работа не входит и большинством авторитетов обычно опускается.

Задачи:

1. Найти свободную энергию реакции процесса Дикона на моль кислорода:



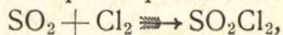
если K_p при 252°C равна 490 и при 430° равна $40 \cdot 8$. Парциальные давления как начальной смеси, так и конечной все равны 1 атм.

Реш.: $A = RT \ln K = 8 \cdot 3 \cdot 10^7 \cdot (252 + 273) \cdot 2 \cdot 3 \lg 490.$

$$A = 2 \cdot 7 \cdot 10^{11} \text{ эргов.}$$

$$A = 8 \cdot 3 \cdot 10^7 (430 + 273) \cdot 2 \cdot 3 \lg 40 \cdot 8, \quad A = 2 \cdot 16 \cdot 10^{11} \text{ эргов.}$$

2. Найти свободную энергию реакции на моль хлора



если K_p при 191°C равно $\frac{1}{13 \cdot 1}$ и свободные концентрации равны единице?

Реш.: $A = RT \ln K = 8 \cdot 3 \cdot 10^7 (191 + 273) \cdot 2 \cdot 3 \lg \frac{1}{13 \cdot 1}.$

$$A = -9 \cdot 89 \cdot 10^{10} \text{ эргов} = -2300 \text{ кал.}$$

§ 155. Вывод уравнения Хельмхольца.

Дифференцируя $A = RT \ln K$ получим:

$$dA = RT d \ln K + R \ln K dT.$$

Деля обе части на dT :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{RT d \ln K}{dT} + R \ln K.$$

Из уравнения изохоры

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \text{ и } RT \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{QRT}{RT^2} = -\frac{Q}{T}.$$

Кроме того из $A = RT \ln K$ имеем:

$$R \ln K = \frac{A}{T}.$$

Подставляя в предыдущее, получим:

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{Q}{T} + \frac{A}{T}.$$

Откуда:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}.$$

Т. о. тепловой эффект будет равен сродству лишь при $T = 0^\circ$. Так как комнатная температура сравнительно не высока, то при ней тепловой эффект может служить первоначальной ориентирующей мерой для сродства.

Член $T \frac{dA}{dT}$ наз. „скрытой теплотой реакции“.

Так как:

$$\frac{dA}{dT} = -S,$$

то

$$T \frac{dA}{dT} = -TS,$$

т.е. $T \frac{dA}{dT}$ есть некоторое количество тепловой энергии:

$$T \frac{dA}{dT} = q.$$

Тогда уравнение Хельмхольца принимает такой вид:

$$A = Q + q.$$

Величина q может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от величин A и Q . Если $A > Q$, то $q > 0$. При таких условиях реакция совершает работу, большую чем ее тепловой эффект.

Этот недостаток она пополняет из общего запаса тепла, и посему температура системы падает: система теряет тепло q . Так как здесь явления вполне аналогичны переходу двух агрегатных состояний, то Хельмгольц и предложил тепло q называть скрытой теплотой реакции.

Очевидно, если $A < Q$, то $q < 0$, и тогда температура системы будет повышаться.

§ 156. Вывод уравнения Хаберы.

При интегрировании уравнения изохоры (см. стр. 295) мы выносим Q из-под знака интеграла, считая его независимым от T . Однако нам известно, что

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots$$

В силу этого интегрированное уравнение изохоры может служить лишь для грубых подсчетов и то для тех случаев, где Q мало зависит от температуры. У газовых реакций, наиболее важных в техническом отношении, Q заметно изменяется с температурой, и посему при интегрировании необходимо эту зависимость ввести в вычисление.

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} = - \frac{Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots}{RT^2}.$$

Деля почленно, получаем:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q_0}{RT^2} - \frac{\alpha T}{RT^2} - \frac{\beta T^2}{RT^2} - \dots$$

Сокращая T , разделяя переменные и интегрируя, имеем:

$$\int d \ln K = - \int \frac{Q_0 dT}{RT^2} - \int \frac{\alpha dT}{RT} - \int \frac{\beta dT}{R} - \dots$$

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\alpha \ln T}{R} - \frac{\beta T}{R} - \dots + C',$$

где C' есть константа интегрирования.

Умножая все на RT и вводя $A = RT \ln K$, получим окончательно:

$$A = Q_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots + C' RT.$$

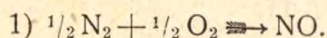
Это и есть знаменитое уравнение Хаберы. Оно позволяет вычислять K для различных температур. Чтобы это вычисление можно было осуществить, необходимо поставить следующие эксперименты: 1. Определить зависимости теплоемкостей от температуры всех ингредиентов, участвующих в равновесии. Отсюда получим коэффициенты α , β , γ , (см. стр. 52).

2. Определить тепловой эффект реакции при какой-либо температуре. Отсюда вычислим Q_0 .

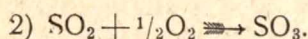
3. Поставить хоть раз опыт равновесия и определить K для какой-либо температуры. Тогда, подставляя K и T в уравнение Хаберы, вычислим константу интегрирования C' .

Первые две серии экспериментов осуществить сравнительно просто, ибо обе они воспроизводятся в калориметрах. Что касается третьей категории, то ее осуществление весьма трудно и встречает принципиальные препятствия. Для того, чтобы получить K , необходимо определить концентрации веществ, находящихся в равновесии. При описании экспериментальных установок по газовым равновесиям мы видели, с какими трудностями это связано. Мы умеем определять количество вещества, только выделяя его из системы и, скажем, взвешивая. Однако, как только мы начнем удалять ингредиент из системы, то реакция сейчас же двинется в сторону его образования, и мы получим новую его порцию. Так что результат анализа всегда будет выше истинного содержания. Это принципиальное затруднение обойдено Нернстом, показавшим, что константу C можно получить из сравнительно легкого определения упругостей паров ингредиентов при различных температурах.

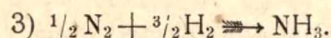
Для наиболее важных технических равновесий уравнения Хабера имеют следующий вид:



$$\ln K_p = -\frac{21600}{RT} + \frac{2.50}{R}.$$



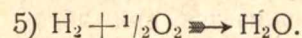
$$\ln K_p = \frac{22600}{RT} - \frac{21.36}{R}.$$



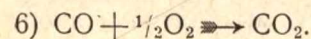
$$\ln K_p = \frac{9500}{RT} - \frac{4.96 \ln T}{R} - \frac{5.75 \cdot 10^{-4} T}{R} + \frac{8.5 \cdot 10^{-7} T^2}{R} + \frac{9.61}{R}.$$



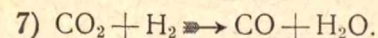
$$\ln K_p = \frac{6835}{RT} - \frac{0.02 \ln T}{R} - \frac{8.5 \cdot 10^{-4} T}{R} + \frac{1.85 \cdot 10^{-7} T^2}{R} + \frac{7.27}{R}.$$



$$\ln K_p = \frac{57410}{RT} - \frac{0.94 \ln T}{R} - \frac{1.65 \cdot 10^{-3} T}{R} + \frac{3.7 \cdot 10^{-7} T^2}{R} - \frac{3.92}{R}.$$



$$\ln K_p = \frac{67510}{RT} - \frac{2.75 \ln T}{R} + \frac{2.8 \cdot 10^{-3} T}{R} + \frac{3.1 \cdot 10^{-7} T^2}{R} - \frac{4.46}{R}.$$



$$\ln K_p = -\frac{10100}{RT} + \frac{1.81 \ln T}{R} - \frac{4.45 \cdot 10^{-3} T}{R} + \frac{6.8 \cdot 10^{-7} T^2}{R} + 0.272.$$

§ 157. Теорема Нернста (1906).

Вычисление константы равновесия по Хаберу требует постановки хотя бы одного опыта равновесия и точного его учета, ибо только в таком случае мы получаем возможность вычислить неопределенную константу интегрирования C' . Нернст показал, что константу равновесия можно получить не ставя совершенно самого опыта равновесия, ибо константу интегрирования C' можно вычислить из констант интегрирования уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Это стало возможным лишь после появления в свет его знаменитой „тепловой теоремы“.

Возьмем два выведенных нами соотношения:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots$$

$$A = Q_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots + C'R$$

и продифференцируем их оба по T . Тогда получим:

$$\frac{dQ}{dT} = \alpha + 2\beta T + \dots; \quad \frac{dA}{dT} = -\frac{\alpha T d \ln T}{dT} - \frac{\alpha \ln T dT}{dT} - \frac{2\beta T dT}{dT} + \dots + C'R.$$

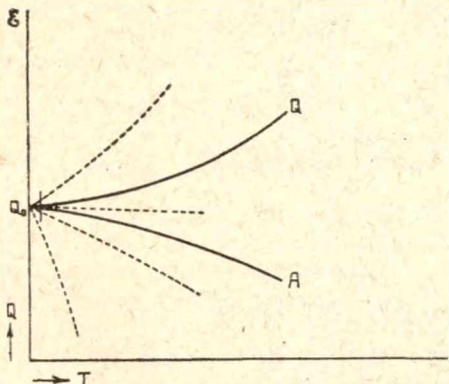
Что даст после сокращения

$$\frac{dA}{dT} = -\alpha - \alpha \ln T - 2\beta T - \dots + C'R.$$

Вынося за скобку α , получим

$$\frac{dA}{dT} = -\alpha(1 + \ln T) - 2\beta T - \dots + C'R.$$

Коэффициенты $\frac{dQ}{dT}$ и $\frac{dA}{dT}$ характеризуют собою ход кривых, выражающих зависимость Q и A от температуры. Ход кривой $\frac{dQ}{dT}$ вполне определен и ее можно вычертить на графике. Ход же кривой $\frac{dA}{dT}$ не-



Чертеж 205. Ход кривых A и Q вблизи абсолютного нуля.

известен, благодаря присутствию справа неопределенной константы интегрирования C' . Мы знаем только, что она начинается при абсолютном нуле вместе с A , ибо там по уравнению Хельмгольца $A = Q$. Т. о., откладывая A и Q в каких-либо единицах на ординате и T на абсциссе, мы получим такой график.

Здесь кривая Q идет с повышением температуры вверх, как то и следует из формулы:

$$\frac{dQ}{dT} = \alpha + 2\beta T + \dots$$

Что же касается кривой A , то она пойдет по одной из пунктирных линий, но как именно, мы не знаем.

Нернст предлагает считать, что кривые A и Q тангируются около точки Q_0 .

Если мы согласимся с такой гипотезой, то мы получим возможность вычислять константу равновесия, не ставя самого опыта равновесия. Если же вычисленные константы будут совпадать с полученными из опыта, то очевидно это уже не гипотеза, а истина. Так на самом деле и оказалось.

Если кривые A и Q тангируются около точки Q_0 , т.-е. имеют в этой точке общую касательную, то анализ требует, чтобы:

$$\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = \lim_{dT(T=0)} \frac{dQ}{dT}.$$

Так выражается математически основная гипотеза Нернста.

Если мы с этим согласимся, то отсюда вытекают весьма важные следствия.

Вычислим пределы выражений для $\frac{dQ}{dT}$ и $\frac{dA}{dT}$.

$$\lim_{dT(T=0)} \frac{dQ}{dT} = \alpha; \quad \lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = -\lim_{dT(T=0)} \alpha(1 + \ln T) + C'R.$$

Будем рассуждать теперь не для абсолютного нуля, а для температур весьма к нему близких, ибо T только стремится к нулю. Докажем, что в таком случае для α возможны только два значения: или нуль, или очень большое число (б. ч.).

Пусть α не нуль. Так как мы находимся вблизи абсолютного нуля, то T очень мало, и следовательно его логарифм равен минус очень большому числу. Пренебрегая теперь малыми слагаемыми сравнительно с большим числом, получаем

$$\ln T = -\text{б. ч.}; \quad 1 + \ln T = -\text{б. ч.}$$

и так как α не нуль, то

$$-\lim_{dT(T=0)} \alpha(1 + \ln T) = +\text{б. ч.}$$

Откуда

$$\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = +\text{б. ч.} + C'R = +\text{б. ч.}$$

Но согласно основной гипотезе

$$\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = \lim_{dT(T=0)} \frac{dQ}{dT} = \alpha = +\text{б. ч.}$$

Отсюда следует, что если α не нуль, то она есть очень большое число. Т. о. у α может быть только два значения: нуль и большое число.

Выберем теперь из этих двух значений то, которое соответствует реальным явлениям. Если мы выберем для α значение большого числа тогда по формуле:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots$$

мы будем иметь для различных средних температур необыкновенно большие тепловые эффекты, что абсурдно. Следовательно $\alpha = 0$.

Докажем теперь, что если $\alpha = 0$, то $C' = 0$.

Если $\alpha = 0$, то

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(1 + \ln T) = 0,$$

ибо α здесь входит как множитель.

Тогда

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 + C'R = C'R.$$

И так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = \alpha = 0, \text{ то } C' = 0.$$

Но раз $\alpha = 0$ и $C' = 0$, то уравнение Хабера весьма сильно упрощается, ибо второй член и последний равны нулю. Остается

$$A = Q_0 - \beta T^2.$$

Здесь уже нет неопределенной константы интегрирования, и следовательно ход кривой $\frac{dA}{dT}$ нам известен точно.

Полученное соотношение справедливо лишь для весьма низких температур, ибо все рассуждения велись для температуры вблизи абсолютного нуля. Оно будет справедливо также и для всех точек кривых A и Q , раз оно справедливо для какой-либо точки этих кривых. Однако мы интересуемся явлениями, имеющими место при сравнительно высоких температурах, скажем $0^\circ - 500^\circ \text{C}$.

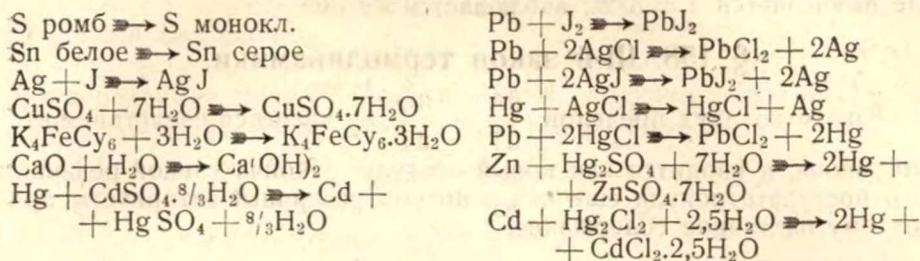
Кривые A и Q дойдут до этих температур не давая перегиба только у таких систем, которые состоят при обыкновенных температурах из твердых веществ, или же из жидких, но при охлаждении до абсолютного нуля не твердеющих, т.е. могущих быть сильно переохлажденными. Если при повышении температуры от абсолютного нуля, где все тела тверды, до обычной температуры какой-либо из ингредиентов начнет плавиться или тем более испаряться, то кривые A и Q в этот момент дадут перегиб и пойдут по другому закону, ибо теплоемкости различных агрегатных состояний различно зависят от температуры, и посему в формуле будут различные коэффициенты α , β и др.

Отсюда следует, что сокращенное уравнение Хабера может быть приложимым и при обыкновенных температурах, но только к таким системам, которые состоят из ингредиентов, не меняющих своего агрегатного состояния при охлаждении до температур весьма близких к абсолютному нулю. Такие системы называются „конденсированными“. Очевидно это химические равновесия лишь между твердыми веществами или переохлажденными жидкостями. Для наиболее важных для нас газовых реакций новая формула не приложима, ибо при понижении температуры все газы рано или поздно сжижаются.

Таких конденсированных систем исследовано сравнительно немного.

Таблица 35.

Исследованные конденсированные системы.



Наиболее подробно исследована система $\text{Sp} \rightleftharpoons \text{Sm}$.

Здесь Q_0 и β имеют следующие значения:

$$A = 1,56 - 2,26 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Некоторым обходным путем, именно измерением растворимости есть возможность получить для A экспериментальное значение. Сравнение теории и эксперимента дает следующую таблицу:

Таблица 36.

Работа перехода серы ромбической в моноклиническую.

T	A по Нернсту	A из $A = RT \ln K$
273	0,72	0,71
288,5	0,64	0,61
291,6	0,63	0,59
298,3	0,57	0,55

Если $\alpha = 0$, то $\frac{dQ}{dT} = 2\beta T$. Сравнивая $\frac{dQ}{dT}$ из уравнения Кирхгоффа и $2\beta T$ из формулы зависимости теплоемкостей от температуры, получаем весьма хорошее совпадение:

Таблица 37.

Температурный коэффициент теплового эффекта по Кирхгоффу и из температурной зависимости теплоемкостей.

T	$\frac{dQ}{dT}$	$2\beta T$
83	0,0011	0,0019
93	0,0010	0,0021
138	0,0054	0,0032
198	0,0056	0,0046
235	0,0084	0,0054
290	0,0054	0,0067
293	0,0089	0,0067
299	0,0082	0,0069
329	0,0080	0,0076

Если $A=0$, то T будет температурой равновесия, т.-е. перехода серы ромбической в моноклиническую. По вышеприведенной формуле вычисляется $T=372^\circ$, наблюдается же 369 .

§ 158. III-й закон термодинамики.

Равенство двух пределов $\frac{dA}{dT}$ и $\frac{dQ}{dT}$ не является следствием второго закона, а вводится как новый постулат. Окончательной редакции этого постулата покуда еще нет, и посему различные авторитеты придают ему различное содержание.

Сопоставляя

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \text{ и } A = Q + T \frac{dA}{dT},$$

мы видим, что

$$\frac{dA}{dT} = -\Delta S,$$

где ΔS есть изменение энтропии во время химического процесса.

Тогда $\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = -\lim_{dT(T=0)} \Delta S_{(T=0)}$.

Но согласно теореме Нернста

$$\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = 0. \text{ Откуда } -\lim_{dT(T=0)} \Delta S_{(T=0)} = 0.$$

Следовательно вблизи абсолютного нуля все процессы протекают без изменения энтропии. С этой точки зрения очевидно энтропии различных твердых полиморфных модификаций, напр. серы ромбической и моноклинической, при абсолютном нуле будут одинаковы, раз их разница равна нулю.

Экспериментальный материал по измерению теплоемкостей при весьма низких температурах и ряд чисто теоретических моментов из теории квант дали возможность М. Планку (1912) утверждать, что энтропия всякого химически-однородного твердого или жидкого вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Позднее Льюис (1922) установил, что это справедливо только для твердых и кристаллических веществ. Это положение является одной из редакций III-го закона термодинамики.

Сам Нернст (1912) придал своей теореме в конце концов редакцию, аналогичную первому и второму закону.

Достижение абсолютного нуля посредством отнятия тепла от тела конечными процессами невозможно.

Эта редакция III-го закона называется принципом недостижимости абсолютного нуля. Такую машину, которая могла бы охладить тело до абсолютного нуля можно назвать *perpetuum mobile* III-го рода.

§ 159. Математическая формулировка III-го закона.

По первому закону имеем:

$$dQ = C_v dT + p dv \text{ и } C_p - C_v = R.$$

Подставляя $C_v = C_p - R$, получим

$$dQ = (C_p - R)dT + pdv.$$

Раскрывая скобки:

$$dQ = C_p dT - R dT + pdv.$$

Дифференцируя $pv = RT$ при $p = \text{const.}$, получим $pdv = R dT$. Тогда справа сокращаются второй и третий члены. Остается

$$dQ = C_p dT.$$

Так как $dQ = T dS$, то

$$T dS = C_p dT \text{ и } dS = \frac{C_p dT}{T}.$$

Интегрируя получаем

$$S = \int \frac{C_p dT}{T} = \int^T \frac{C_p dT}{T}.$$

При чем верхним пределом неопределенного интеграла будет T .

Согласно теореме Нернста в редакции Планка-Льюиса утверждаем, что при абсолютном нуле $S = 0$, т. е.

$$S = \int^0 \frac{C_p dT}{T} = 0.$$

Но если неопределенный интеграл равен нулю, то он тем самым становится определенным и, следовательно, будет иметь и нижний предел. Этим пределом может быть только нуль, ибо раз C_p и T всегда положительны, то это единственное условие, при котором весь интеграл будет равен нулю.

Таким образом энтропия „от нуля до нуля“ будет нуль, т. е.

$$S = \int_0^0 \frac{C_p dT}{T} = 0.$$

И тогда от всякой другой температуры T

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

Полученная формула выражает энтропию в абсолютном ее значении и является формулой III-го закона.

§ 160. Уменьшение теплоемкостей при весьма низких температурах.

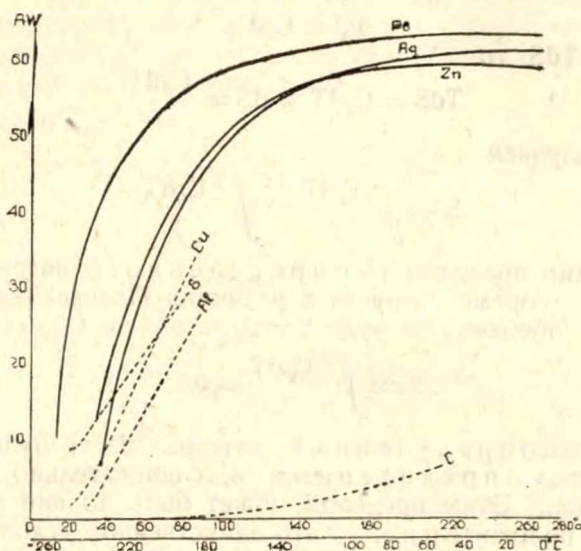
Из формулы III-го закона следует, что при понижении температуры C_p также должно стремиться к нулю, ибо иначе энтропия будет стремиться к бесконечности. Действительно, если T будет уменьшаться, то $\frac{C_p}{T}$ будет увеливаться и при $T=0$ будет $=\infty$. Таким образом C_p не должно оставаться постоянным, а также уменьшаться и стремиться к нулю.

Такой вывод вполне оправдался на опыте. Так у алмаза имеем при 205° абс. $C = 0.62$, при 92° — всего 0.03 и уже при 40° абс. она практически равна нулю.

Ртуть при 293°K имеет теплоемкость 0,3326, а при $2,93^{\circ}\text{K}$ всего 0,000534.

Стекло при 0°C имеет 0,182 и при 210° абс.—всего 0,047. Парафин при 0°C имеет 0,47, а при 210° абс. только 0,12 и т. д.

Нанося зависимость C_p от температуры на график, получим для различных веществ следующие кривые.



Чертеж 206. Зависимость теплоемкости от температуры.

Резкое падение теплоемкости вблизи абсолютного нуля было предсказано Эйнштейном (1907) только на основании работ Нернста, ибо до этого предполагали, что теплоемкости изменяются в экстраполяционных границах обычных формул зависимости от температуры.

§ 161. Определение теплоемкостей при низких температурах.

По идее Нернста Эйкен (1910) построил калориметр, в котором нагревательная платиновая проволока служила в то-же время и термометром сопротивления, которым измерялась температура.

Позднее Нернст (1914) заменил платину, сильно меняющую сопротивление от пропускания тока, константаном и довел калориметр как аппарат, до последней степени совершенства (чертеж 207).

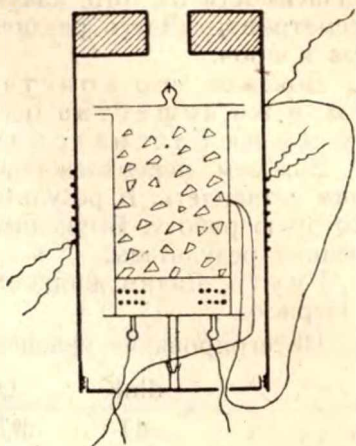
Исследуемое вещество находится в медном весьма малом сосуде, на дне которого расположена спираль из константана. Она отделена от вещества прослойкой из бумаги и имеет внизу выводные платиновые провода. Крышка сосуда после введения вещества запаивается наглухо. Через трубочку в крышке прибор эвакуируется и наполняется для лучшего теплообмена водородом, после чего запаивается и трубочка. Сосуд помещается на эбонитовой ножке в медный сосуд несколько большего размера, к которому сверху припаяно свинцовое массивное кольцо ради поддержания постоянной температуры. Измерение температуры производится дифференциальной термопарой (кон-

стантан-Си) один спай которой припаян к калориметру, другой—к медному сосуду. Постоянная температура свинцового массива измеряется по сопротивлению тонкой спиральной изолированной проволоки, намотанной на середину внешнего сосуда.

Весь приборчик помещается в стеклянную пробирку с притертой пробкой и с широкой отводной трубкой (чертеж 208).

Последняя идет к вакуум-насосу и снабжена гейслеровой трубкой для контроля вакуума и трубкой с углем, охлаждаемым жидким воздухом, для достижения особо высокого разрежения. При работе прибор наполняется водородом и помещается в дьюар с холодильной смесью (жидкий воздух или водород). По охлаждении температура контролируется по сопротивлению свинцовой проволоки и затем пробирка с калориметром эвакуируется до последних пределов.

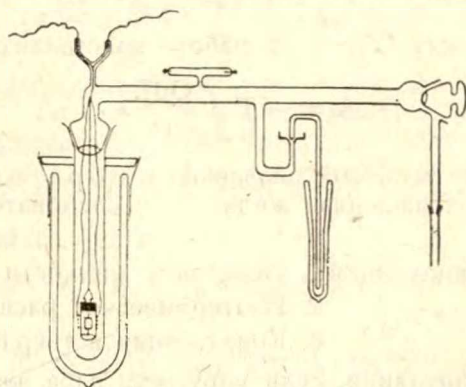
Остатки газа поглощаются углем. Теперь дают ток в нагревательную спираль и промеряют разницу температур по дифференциальной термопаре.



Чертеж 207. Калориметр Нернста.

§ 162. О равенстве констант кривых упругостей пара жидкого и твердого состояния.

Формула $A = Q_0 - \beta T^2$ дает возможность вычислить константу равновесия лишь для конденсированных систем. Для газовых же ре-



Чертеж 208. Калориметр Нернста.

акций интеграционная константа уравнения Хабера вообще не равна нулю. Нернст показал, что в таких случаях она может быть вычислена из интеграционных констант уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Интегрируя уравнение Клаузиуса-Клапейрона, получим:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}; \quad \int d \ln p = \int \frac{L dT}{RT^2},$$

$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{L}{T^2} dT + i.$$

Откуда

Здесь i будет константа интегрирования. Для одного и того же вещества уравнение Клаузиуса-Клапейрона будет иметь различный вид в зависимости от того, какую пару агрегатных состояний мы будем рассматривать. Здесь различны будут скрытые теплоты, разницы объемов и проч.

Докажем, что константы интегрирования для одного и того же вещества одинаковы, какую бы пару состояний мы ни рассматривали.

Возьмем переохлажденную жидкость, заразим ее кристаллом и дадим затвердеть. В результате процесса кристаллизации мы получим некоторую работу. Вычислим эту работу двумя путями и сравним полученные результаты.

I путь. Дадим жидкости просто затвердеть и вычислим работу по Нернсту.

Интегрирование уравнения изохоры даст нам:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}; \quad \int d \ln K = - \int \frac{QdT}{RT^2}.$$

$$\ln K = -\frac{1}{R} \int \frac{QdT}{T^2} + C'.$$

Умножая на RT и заменяя $RT \ln K$ через A , получим:

$$RT \ln K = -\frac{RT}{R} \int \frac{QdT}{T^2} + C'RT.$$

$$A_1 = -T \int \frac{QdT}{T^2} + C'RT.$$

И так как по Нернсту $C' = 0$, то работа кристаллизации

$$A_1 = -T \int \frac{QdT}{T^2}.$$

Здесь Q будет теплотой плавления с обратным знаком, ибо затвердевает переохлажденная жидкость и следовательно тепло выделяется.

II-й путь. Манипуляция 1. Испарение жидкости.

” 2. Изотермическое расширение.

” 3. Конденсация в твердое состояние.

Работа 1 манипуляции. Если упругость пара жидкости p_1 , то работа испарения жидкости под ее парами будет $p_1 v_2$, где v_2 — объем моля пара.

$$A_1 = p_1 v_2.$$

Работа 2 манипуляции. Полученный пар расширяется изотермически от упругости пара жидкости p_1 , до упругости пара над твердым телом p_2 . Расширяется, ибо упругость пара жидкости больше упругости пара твердого тела.

$$A_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Вычислим здесь p_1 и p_2 по уравнению Клаузиуса-Клапейрона и подставим в формулу изотермического процесса.

Пусть L_1 будет теплота парообразования, L_2 — теплота возгонки. Тогда $L_2 = Q + L_1$, т.е. теплота возгонки равна сумме теплот плавления и парообразования. Откуда $L_1 - L_2 = -Q$.

Из уравнения Клаузиуса-Клапейрона получим:

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{L_1}{RT^2}; \quad \ln p_1 = \frac{1}{R} \int \frac{L_1 dT}{T^2} + i_1.$$

$$\frac{d \ln p_2}{dT} = \frac{L_2}{RT^2}; \quad \ln p_2 = \frac{1}{R} \int \frac{L_2 dT}{T^2} + i_2,$$

где i_1 и i_2 будут константы интегрирования для упругости пара жидкости и твердого тела соответственно.

Вычитая полученные выражения друг из друга, имеем:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{R} \int \frac{(L_1 - L_2) \cdot dT}{T^2} + i_1 - i_2.$$

Заменяя $L_1 - L_2$ через $-Q$ и подставляя полученное в формулу изотермического процесса, имеем:

$$A_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{R} \int \frac{-Q dT}{T^2} + i_1 RT - i_2 RT.$$

Т.е.

$$A_2 = -T \int \frac{Q dT}{T^2} + i_1 RT - i_2 RT.$$

Работа 3 манипуляции. Пусть при новом давлении p_2 моль газа занимает объем v_2' . Так как работа совершается в направлении обратном 1-й манипуляции, то у нее будет знак минус.

$$A_3 = -p_2 v_2'.$$

Работа всего процесса будет

$$A_{\Pi} = A_1 + A_2 + A_3.$$

$$A_{\Pi} = p_1 v_2 - T \int \frac{Q dT}{T^2} + i_1 RT - i_2 RT - p_2 v_2'.$$

Работы первой и третьей манипуляции равны между собой, ибо

$$p_1 v_2 = p_2 v_2' = RT.$$

Они сокращаются, как противоположные по знаку. Остается

$$A_{\Pi} = -T \int \frac{Q dT}{T^2} + i_1 RT - i_2 RT.$$

Работа первого пути равна работе второго пути, ибо система приходит в то же самое положение.

$$-T \int \frac{QdT}{T^2} = -T \int \frac{QdT}{T^2} + i_1 RT - i_2 RT.$$

Откуда следует

$$\underline{i_1 = i_2.}$$

§ 163. Вычисление константы уравнения Хабера.

Возьмем какую-либо газовую реакцию:



проведем ее обратимо и изотермически двумя путями, подсчитаем работы того и другого пути и их приравняем. Пусть начальные парциальные давления А и В и конечные С и D будут p_1 с соответствующими буквами, и давления равновесия всех четырех газов с конденсированной фазой— p_2 также с соответствующими буквами.

I путь. Дадим прореагировать газам через ящик равновесия. Тогда работа

$$A_1 = RT \ln K + RT \ln \frac{C_a \cdot C_b}{C_c \cdot C_d}.$$

Если введем вместо концентраций парциальные давления, то получим

$$A_1 = RT \ln K + RT \ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d}, \text{ ибо } C = \frac{p_1}{RT}.$$

Изобразим последнюю дробь как результат суммирования $\ln p$ по уравнению процесса. Так как величины, относящиеся к веществам стоящим в левой части уравнения, мы условились брать отрицательными, а в правой положительными, то сумма их будет

$$\Sigma \ln p_1 = -\ln p_a - \ln p_b + \ln p_c + \ln p_d = -\ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d}.$$

Следовательно в формулу для работы $\Sigma \ln p_1$ пойдет с обратным знаком.

$$\underline{A_1 = RT \ln K - RT \Sigma \ln p_1.}$$

II путь. Проведем реакцию в пять манипуляций.

1. Сожмем газы А и В до равновесия с конденсированной жидкой фазой.
2. Сконденсируем пары изотермически в жидкости.
3. Проведем реакцию в конденсированной системе через ящик равновесия.
4. Испарим получившиеся жидкие С и D изотермически.
5. Расширим их пары до конечных парциальных давлений.

Здесь работы 2 и 4 манипуляций будут равны и противоположны по знаку, ибо сконденсировали два моля и испарили два моля, так что их можно не учитывать.

Работа 1. Для каждого вещества $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$, если p_2 — давления равновесия и p_1 — начальные давления.

Вся работа 1 равна сумме этих работ:

$$A_1 = RT\Sigma_1 \ln \frac{p_1}{p_2},$$

причем суммирование здесь проведено только по исходным веществам.

Работа 3. Так как реакция протекает в конденсированной среде, то здесь приложима теорема Нернста, и посему

$$A_3 = -T \int \frac{Q'dT}{T^2}.$$

Здесь Q' есть тепловой эффект реакции в конденсированной среде, отличный, конечно, от теплового эффекта той же реакции в газовом состоянии.

Работа 5. Аналогично работе 3, для расширения получим:

$$A_5 = RT\Sigma_2 \ln \frac{p_2}{p_1}, \text{ ибо работа совершается теперь в другую сторону.}$$

Здесь суммирование проведено только по окончательным продуктам.

Вся работа второго пути:

$$A_{II} = A_1 + A_3 + A_5 = RT\Sigma_1 \ln \frac{p_1}{p_2} - T \int \frac{Q'dT}{T^2} + RT\Sigma_2 \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Σ_1 и Σ_2 объединим в одну Σ , которая т. о. будет обозначать суммирование по всем ингредиентам, участвующим в равновесии. Как и всегда работы левых возьмем с минусом, правых—с плюсом, т.-е.

$$-RT\Sigma_1 \ln \frac{p_1}{p_2} + RT\Sigma_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = RT\Sigma \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Тогда

$$A_{II} = RT\Sigma \ln \frac{p_2}{p_1} - T \int \frac{Q'dT}{T^2}.$$

Работы как первого, так и второго пути равны:

$$RT \ln K - RT\Sigma \ln p_1 = RT\Sigma \ln \frac{p_2}{p_1} - T \int \frac{Q'dT}{T^2}.$$

Развертывая логарифм первого члена правой части, и сокращая в обеих частях по $-RT\Sigma \ln p_1$, получим:

$$RT \ln K = RT\Sigma \ln p_2 - T \int \frac{Q'dT}{T^2} \dots \dots \dots (1)$$

Вычислим $\ln p_2$ по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln p_2 = \frac{1}{R} \int \frac{LdT}{T^2} + i.$$

Умножая на RT , и производя суммирование получим:

$$RT\Sigma \ln p_2 = T \int \frac{\Sigma LdT}{T^2} + \Sigma i \cdot RT.$$

Подставим в (1):

$$RT \ln K = T \int \frac{\Sigma L}{T^2} dT + \Sigma i \cdot RT - T \int \frac{Q' dT}{T^2}.$$

Соединяя оба интеграла вместе, получим:

$$RT \ln K = -T \int \frac{Q' - \Sigma L}{T^2} dT + RT \Sigma i.$$

Величина $Q' - \Sigma L$ есть ничто иное, как тепловой эффект Q для газовой реакции, ибо различие между Q' и Q обусловлено наличием скрытых теплот фазового превращения. Тогда

$$RT \ln K = -T \int \frac{Q dT}{T^2} + RT \Sigma i.$$

Но на стр. 312 при интегрировании уравнения изохоры мы имели:

$$RT \ln K = -T \int \frac{Q dT}{T^2} + C' RT.$$

Сопоставляя, получаем

$$\underline{C' = \Sigma i.}$$

Константа уравнения Хабера есть сумма интеграционных констант упругостей паров веществ, участвующих в газовом равновесии.

Таким образом для того, чтобы вычислить константу равновесия газовой реакции, необходимо знать:

1) зависимость теплоемкостей от температуры, ибо отсюда мы получим коэффициенты α , β , γ и т. д.;

2) тепловой эффект при какой-либо температуре, ибо отсюда мы получим Q_0 ;

3) интеграционные константы упругостей паров.

Зная эти величины, мы можем получить константу равновесия, не ставя самого опыта равновесия, а с ней вместе и возможность полного учета реакции при любой температуре.

§ 164. Химические константы.

Нернст полагает, что мы никогда не в состоянии будем получить точную зависимость упругости пара от температуры чисто теоретическим путем. Причина этого лежит в невозможности получить сколько-нибудь значительную упругость пара у веществ, находящихся при низких температурах. Посему Нернст предлагает эмпирическую формулу.

Зависимость упругости пара от температуры получается в результате интегрирования уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Однако, чтобы интегрирование было точным, необходимо знать зависимость скрытых теплот от температуры. Нернст дает здесь следующую эмпирическую формулу:

$$\underline{L = (L_0 + 3,5T - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{p_k}\right).}$$

Различные знаки у второго и третьего члена первого сомножителя характеризуют всегда наблюдающийся максимум в ходе изменения L с температурой. Этот максимум имеет своей причиной различное изменение теплоемкостей с температурой. По уравнению Кирхгоффа:

$$\frac{dL}{dT} = \Sigma C_1 - \Sigma C_2,$$

где C_1 теплоемкости исчезающих веществ, т.-е. в данном случае жидкостей и C_2 — теплоемкости паров. При понижении температуры разница между этими теплоемкостями меняется, ибо C_2 становится больше, чем C_1 .

Буква ϵ взята с тем, чтобы не путать с уже занятыми α , β , γ .

Во втором сомножителе p_k есть критическое давление, так что при критическом давлении, т.-е. когда $p = p_k$, весь член превратится в нуль и следовательно $L = 0$, что на самом деле и наблюдается.

Для работы испарения Нернст также дает следующую эмпирическую формулу

$$p(v_2 - v_1) = RT \left(1 - \frac{p}{p_k} \right).$$

Эта работа при критических условиях также равна нулю. $v_2 - v_1$ поставлено с тем, чтобы не пренебрегать объемом жидкой фазы.

Отсюда

$$v_2 - v_1 = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{p}{p_k} \right).$$

Подставляя теперь обе формулы в уравнение Клаузиуса-Клапейрона, мы при интегрировании можем не делать никаких допущений и, следовательно, получим наиболее совершенный результат:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{(L_0 + 3,5T - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{p_k} \right)}{T \cdot \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{p}{p_k} \right)}.$$

Что по сокращении дает:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_0 + 3,5T - \epsilon T^2}{RT^2}.$$

Разделяя переменные, деля почленно и интегрируя, получим:

$$\ln p = \int \frac{L_0}{RT^2} dT + \int \frac{3,5T}{RT^2} dT - \int \frac{\epsilon T^2}{RT^2} dT + i.$$

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \ln T - \frac{\epsilon}{R} T + i.$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя $R = 1,986$, получим:

$$\lg p = -\frac{L_0}{4,573T} + 1,75 \lg T - \frac{\epsilon}{4,573} T + \frac{i}{2,3}.$$

Последний член обозначим через C_0 :

$$\frac{i}{2 \cdot 3} = C_0.$$

Полученная формула является окончательной и весьма точно соответствует экспериментальным данным. Так для O_2 она дает такие цифры:

Таблица 38.

Зависимость упругости пара кислорода от температуры.

Т	р выч.	р набл.
57	2,72	2,68
59	4,48	4,40
63	11,53	11,52
67	27,83	28,07
72	75,4	75,7
76	129,8	129,5
80	239,8	239,5
85	456,7	457,6
90	766,5	766,8

Однако получить достаточное число констант C_0 из непосредственных измерений не удалось, ибо этих измерений сделано пока мало и они недостаточно точны. На тех немногих случаях, которые были измерены достаточно удовлетворительно, был обнаружен ряд эмпирических закономерностей. Именно:

$$C_0 = 0,14 \frac{L}{T} \text{ (Нернст), где } T \text{ есть температура кипения.}$$

$$C_0 = 1,7 \lg p_k \text{ (Цедерберг).}$$

Это дало возможность вычислить константы и для других веществ.

Сопоставляя теперь как экспериментально полученные, так и по этим зависимостям вычисленные константы, мы получим следующую таблицу:

Таблица 39.

Условные химические константы.

Газ	C_0	Газ	C_0
He	0,6	N_2O	3,3
H_2	1,6	H_2S	3,0
CH_4	2,5	SO_2	3,3
N_2	2,6	CO_2	3,2
O_2	2,8	CS_2	3,1
CO	3,5	NH_3	3,3
Cl_2	3,1	H_2O	3,6
J_2	3,9	CCl_4	3,1
HCl	3,0	$CHCl_3$	3,2
HJ	3,4	C_6H_6	3,0
NO	3,5		

Нернст называет эти константы в силу их громадного значения для вычисления химического равновесия „химическими константами“. Значения их, данные в предыдущей таблице, считаются условными, ибо в настоящее время они вычислены из теории квант и там для них получены хотя и очень близкие, но все же иные теоретические значения.

Условной химической константой называется интеграционная константа уравнения Клаузиуса-Клапейрона, вычисленная как из эмпирических формул, так и на основании аналогии с уже известным экспериментальным материалом.

§ 165. Вывод полной приближенной формулы Нернста.

1. Формула для теплоемкости.

Коэффициенты α , β , γ . . . уравнения Хабера имеют для каждой газовой реакции свои особые значения, вычисляемые для каждого случая из уравнений зависимости теплоемкостей от температуры. Чтобы несколько упростить эту сложную процедуру, Нернст сопоставил все известные в настоящее время зависимости теплоемкостей от температуры и дал для них общую эмпирическую формулу, имеющую всего лишь один коэффициент:

$$C_p = 3,5 + 1,5n + \alpha T.$$

Здесь n есть число атомов в данной молекуле и α —адхоковая константа. Если T будет стремиться к нулю, то C_p будет приближаться к некоторому постоянному значению, что собственно не соответствует истине, ибо мы знаем, что при низких температурах C_p стремится к нулю. Объясняется это тем, что формула Нернста предлагается лишь для „средних“ рабочих температур, лежащих на горизонтальной ветви кривой изменения теплоемкости и к низким температурам экстраполирована быть не может. Кроме того при низких температурах газ конечно сконденсируется и дальше теплоемкость будет изменяться по другому закону.

Выводя теперь из этой формулы зависимость теплового эффекта от температуры и подставляя в уравнение изохоры, мы по интегрировании получим формулу значительно более удобную, чем уравнение Хабера.

2. Зависимость теплового эффекта от температуры.

По уравнению Кирхгоффа:

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Sigma C_p.$$

Так как ΣC_p есть сумма теплоемкостей веществ, участвующих в равновесии, то:

$$\begin{aligned} \text{сумма левых} &= -\Sigma_1 3,5 - \Sigma_1 1,5n - \Sigma_1 \alpha T \text{ и} \\ \text{сумма правых} &= +\Sigma_2 3,5 + \Sigma_2 1,5n + \Sigma_2 \alpha T. \end{aligned}$$

Если мы обозначим через ν число избыточно образовавшихся молекул, то:

$$\Sigma C_p = \nu 3,5 - \Sigma_1 1,5n + \Sigma_2 1,5n + \Sigma \alpha T.$$

Так как p есть число атомов в молекуле и так как оно не изменяется при химической реакции, то члены с p сократятся, и тогда:

$$\Sigma C_p = \nu \cdot 3,5 + \Sigma \alpha T.$$

Подставляя в формулу Кирхгоффа, получим:

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\nu \cdot 3,5 - \Sigma \alpha T; \quad dQ_p = -\nu \cdot 3,5 dT - \Sigma \alpha T dT.$$

Интегрируя, получаем:

$$Q_p = -\int \nu \cdot 3,5 dT - \int \Sigma \alpha T dT + C.$$

$$Q_p = -\nu \cdot 3,5 T - \frac{\Sigma \alpha T^2}{2} + C.$$

Если $T=0$, то $Q_p = C$. Очевидно C есть Q_0 .

Тогда:

$$Q_p = Q_0 - 3,5\nu T - \frac{\Sigma \alpha T^2}{2}. \quad \dots \dots \dots (1)$$

3. Окончательная формула.

Уравнение изохоры в интегрированном виде таково:

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + C' RT.$$

Так как $C' = \Sigma i$, то

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + \Sigma i RT,$$

или

$$RT \ln K_p = -T \int \frac{Q_p}{T^2} dT + \Sigma i RT.$$

Деля все на RT , получим

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \int \frac{Q_p dT}{T^2} + \Sigma i.$$

Подставляя выведенную зависимость Q_p от температуры и деля почленно, получим

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \int \frac{Q_0 dT}{T^2} + \frac{1}{R} \int \frac{3 \cdot 5 \nu T dT}{T^2} + \frac{1}{R} \int \frac{\Sigma \alpha T^2 dT}{2 T^2} + \Sigma i.$$

После сокращения и интегрирования имеем:

$$\ln K_p = \frac{Q_0}{RT} + \frac{3 \cdot 5 \nu \ln T}{R} + \frac{\Sigma \alpha T}{2R} + \Sigma i.$$

Вводим десятичные логарифмы:

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{2 \cdot 3 RT} + \frac{3 \cdot 5 \nu \lg T}{R} + \frac{\Sigma \alpha T}{4 \cdot 6 R} + \frac{\Sigma i}{2 \cdot 3}.$$

Но $\frac{i}{2.3} = C_0$. Тогда окончательно:

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{2.3RT} + \frac{3.5\nu \lg T}{R} + \frac{\Sigma \alpha T}{4.6R} + \Sigma C_0.$$

4. Введение реального теплового эффекта.

Так как Q_0 придется всякий раз вычислять из теплового эффекта, то, чтобы упростить эти вычисления, введем какой-либо уже известный тепловой эффект при температуре T_1 . Тогда по формуле (1) стр. 320.

$$Q_{T_1} = Q_0 - \nu.3.5T_1 - \frac{\Sigma \alpha T_1^2}{2}.$$

Откуда

$$Q_0 = Q_{T_1} + \nu.3.5T_1 + \frac{\Sigma \alpha T_1^2}{2}.$$

Подставляя в выведенную формулу, получим:

$$\lg K_p = \frac{Q_{T_1}}{2.3RT} + \frac{\nu.3.5T_1}{2.3RT} + \frac{\Sigma \alpha T_1^2}{2.2.3RT} + \frac{3.5\nu \lg T}{R} + \frac{\Sigma \alpha T}{4.6R} + \Sigma C_0.$$

Объединяя аналогичные члены справа—второй и четвертый, и третий и пятый—получим окончательно:

$$\lg K_p = \frac{Q_{T_1}}{2.3RT} + \frac{3.5\nu}{R} \left(\frac{T_1}{2.3T} + \lg T \right) + \frac{\Sigma \alpha}{4.6R} \left(T + \frac{T_1^2}{T} \right) + \Sigma C_0.$$

По этой формуле мы можем вычислить K_p для любой температуры. Для этого необходимо знать: тепловой эффект реакции при какой-либо температуре, $\Sigma \alpha$, т.е. теплоемкости, и химические константы.

Для одного из всесторонне изученных процессов, именно для диссоциации воды, имеем следующие цифры.

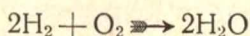
Т а б л и ц а 40.

Вычисление константы равновесия по полной приближенной формуле Нернста.

T	$\lg K_p$ выч.	$\lg K_p$ найд.
1300	14,55	14,00
1500	11,8	11,41
1705	9,6	9,28
2155	6,13	6,09
2300	5,3	5,06

Задачи:

1. Тепловой эффект реакции:



при $0^\circ C$ равен 116200. Теплоемкости H_2O , H_2 и O_2 равны 7,9; 6,8 и 6,8 соответственно. Химические константы тех же веществ 3,6, 1,6,

и 2,8. Какова константа равновесия при 2300° абс.?

Реш.:

$$\Sigma C_p = \nu \cdot 3 \cdot 5 + \Sigma \alpha T.$$

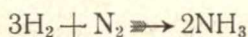
$$\Sigma C_p = -2C_{H_2} - C_{O_2} + 2C_{H_2O} = -3 \cdot 6 \cdot 8 + 2 \cdot 7 \cdot 9 = -4 \cdot 6.$$

$$-4 \cdot 6 = -1 \cdot 3 \cdot 5 + \Sigma \alpha \cdot 273; \text{ откуда } \Sigma \alpha = -0 \cdot 004.$$

$$\Sigma C_0 = -2 \cdot 1 \cdot 6 - 2 \cdot 8 + 2 \cdot 3 \cdot 6 = 1 \cdot 2.$$

$$\lg K_p = \frac{116200}{2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 986 \cdot 2300} + \frac{3 \cdot 5 \cdot -1}{1 \cdot 986} \left(\frac{273}{2 \cdot 3 \cdot 2300} + \lg 2300 \right) + \frac{-0 \cdot 004}{4 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 986} \left(2300 + \frac{273^2}{2300} \right) + 1 \cdot 2. \text{ Откуда } \lg K_p = 5 \cdot 212.$$

2. Тепловой эффект реакции:



равен 26410 при 932° абс. Теплосмкости NH_3 , H_2 и N_2 равны 9,59; 6,8 и 6,6. Химические константы 3,3; 1,6 и 2,6. Какова константа равновесия при 1000° абс.?

Реш.:

$$\Sigma C_p = \nu \cdot 3 \cdot 5 + \Sigma \alpha T; \quad \Sigma C_p = -2 \cdot 3 \cdot 5 + \Sigma \alpha \cdot 932.$$

$$\Sigma C_p = -3 \cdot 6 \cdot 8 - 6 \cdot 6 + 2 \cdot 9 \cdot 59 = -7 \cdot 82;$$

$$-7 \cdot 82 = -2 \cdot 3 \cdot 5 + \Sigma \alpha \cdot 932; \quad \Sigma \alpha = -0 \cdot 00088.$$

$$\Sigma C_0 = -3 \cdot 1 \cdot 6 - 2 \cdot 6 + 2 \cdot 3 \cdot 3 = -0 \cdot 8.$$

$$\lg K_p = \frac{26410}{2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 986 \cdot 1000} + \frac{3 \cdot 5 \cdot -2}{1 \cdot 986} \left(\frac{932}{2 \cdot 3 \cdot 1000} + \lg 1000 \right) + \frac{-0 \cdot 00088}{4 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 986} \left(1000 + \frac{932^2}{1000} \right) - 0 \cdot 8; \quad \lg K_p = -7 \cdot 72.$$

§ 166. Сокращенное приближенное уравнение.

Для целей быстрого первоначального ориентирования полное уравнение обычно еще упрощается. Так:

1. Член $\frac{T_1}{2,3T}$ обычно мал как слагаемое с $\lg T$ и посему им пренебрегают.

2. Мало также и $\Sigma \alpha$, в силу чего можно пренебречь всем третьим членом.

3. Химические константы принимаются круглым счетом равными 3. Тогда очевидно $\Sigma C_0 = \nu \cdot 3$.

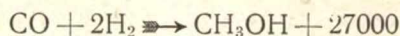
Если произведем эти сокращения в полной формуле и кроме того подставим значение R , то получим:

$$\lg K_p = \frac{Q}{4 \cdot 573T} + 1 \cdot 75 \nu \lg T + 3 \nu.$$

Надо заметить, что как эта формула, так и формулы стр. являются в данной области далеко не единственными. Различные авторы пользуются разными формулами, имеющими то или иное теоретическое обоснование, или же чаще просто эмпирическими.

Задача:

1. Вычислить K_p для реакции



при температурах 400° , 600° и 1000° абс.?

Реш.:

$$\lg K_p = \frac{27000}{4 \cdot 6 \cdot 400} + 1 \cdot 75 \cdot (-2) \lg 400 + 3 \cdot (-2) = -0.4.$$

$$\lg K_p \text{ при } 600^\circ = -5.95; \lg K_p \text{ при } 1000^\circ = -10.64.$$

§ 167. Гетерогенные реакции.

Технически весьма важные гетерогенные реакции рассчитываются по аналогичным рассуждениям. Вопрос здесь значительно упрощается, благодаря тому, что парциальные давления веществ, находящихся в конденсированной фазе, будут постоянными в газовой фазе, и посему их вводят в константу равновесия (см. задача 75 стр. 284). Весьма часто в таких системах только один ингредиент не имеет конденсированной фазы. В таком случае в уравнении изотермы фигурирует лишь его парциальное давление:

$$K_p = p \text{ и тогда } \Sigma C_0 = C_0.$$

Полное приближенное уравнение здесь принимает следующий вид:

$$\lg p = \frac{Q_{T_1}}{4,6T} + \frac{\nu \cdot 3,5}{R} \left(\lg T + \frac{T_1}{2,3T} \right) + \frac{\Sigma \alpha}{4,6R} \left(T + \frac{T_1^2}{T} \right) + C_0.$$

Принимая $p = 1$ и зная тепловые эффекты, можем вычислить отсюда T , т.-е. температуру разложения различных веществ при атмосферном давлении. Формула может быть приложима к диссоциации карбонатов, гидроокисей, кристаллогидратов, металлических окисей, галогидных солей и проч.

Жидкости.

I. Один жидкий компонент.

§ 168. Приведенные параметры.

Одною из важнейших задач физико-химии является установление законностей, объединяющих определенные категории свойств тех или иных веществ, напр., преломления света, величины угла вращения плоскости поляризации, вязкости и т. д. Такие законности дают возможность предугадать или предвычислить свойства данного вещества, не приготавливая самого вещества. Обычно сравнивают результаты измерения, выраженные в каких-либо одинаковых единицах, несмотря на то, что вещества берутся различные. Так, напр., температуру измеряют градусами Цельсия, объем—см.³, вес—граммами и т. д. Очевидно, что при таком методе исследования целый ряд законностей обнаруживается только при случайных для каждого из них условиях. Так, напр., сравнение плотностей различных жидкостей при 100° С и 1 атм. не дало бы никаких законностей, хотя бы потому, что многие вещества находились бы при данных условиях в парообразном состоянии.

Если мы намечаем для измерения какие-либо индивидуальные единицы, то всевозможные законности в свойствах веществ выступают более ясно. Так, напр., когда мы измеряем вес вместо граммов молями, то получаем 1) постоянство R для всех газов (из $pV = RT$),

2) закон Рауля, где $\frac{p_1 - p_2}{p_1}$ зависит от числа молей и проч.

Одними из весьма удобных в этом отношении единиц, служащих для измерения свойств жидкостей, являются критические величины v_k , p_k и T_k , предложенные для этой цели Фан дер Ваальсом.

Параметры в таком случае измеряются не градусами, литрами и атмосферами (одинаковыми для всех веществ), а соответственными значениями данных параметров в критической точке, значениями, конечно, индивидуальными для каждого отдельного вещества. Параметры, выраженные в критических величинах, обозначаются греческими буквами π , φ и ϑ .

Тогда:

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \varphi = \frac{v}{v_k}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_k}.$$

Такие параметры наз. приведенными.

Приведенные параметры суть параметры состояния данного вещества, выраженные в критических величинах как единицах.

Пользуясь приведенными параметрами мы получаем громадное количество весьма важных и широких закономерностей у жидких веществ.

Задача.

1. Критическая точка пространственной диаграммы CO_2 имеет следующие параметры:

$$v_k = 0,0066 \text{ л. } p_k = 70 \text{ атм. } T_k = 303,9^\circ.$$

Если CO_2 находится при 3 атм., занимает объем 2 литра и имеет температуру 40°C , то каковы будут ее приведенные параметры?

Реш.:

$$\varphi = \frac{2}{0,0066} = 303,03; \quad \pi = \frac{3}{70} = 0,0428; \quad \vartheta = \frac{313}{303,9} = 1,03.$$

§ 169. Теоретические изотермы по Ф. д. Ваальсу.

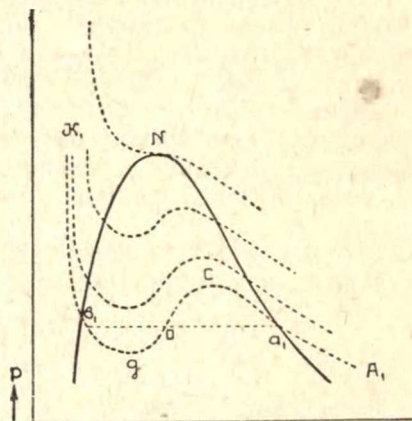
Если к изложенной в § 87 p, v -диаграмме приложить принцип метастабильности (§ 90), то она примет следующий вид.

Здесь нижняя изотерма в точке a_1 не переходит в прямую линию, а продолжается несколько дальше к точке c . Происходит это потому, что пар при уменьшении объема не дает жидкости точно в тот момент, когда ему полагается, а в силу метастабильности несколько запаздывает, становясь таким образом переохлажденным.

То же самое явление наблюдается и в точке b_1 . Здесь при падении давления и увеличении объема должно было бы начаться парообразование, что повело бы изотерму по прямой $b_1 a_1$. Однако и в данном случае парообразование несколько запаздывает, жидкость становится перегретой, и изотерма идет к точке g .

На практике отрезки $a_1 c$ и $b_1 g$ бывают очень малы, и изотерма как с той, так и с другой стороны непременно переходит в прямую линию. Теоретически же мы можем представить себе совершенное отсутствие прямого отрезка у изотермы. Тогда, очевидно, некоторому одному давлению будут отвечать три объема b_1, o и a_1 . Первый и третий имеют вполне реальное значение—это объемы жидкости и пара соответственно, второй же является объемом на практике не осуществимым, ибо это объем некоторого промежуточного между паром и жидкостью состояния. Однако теоретически он вполне мыслим.

По мере повышения температуры мы будем переходить к верхним изотермам, у которых значения этих трех объемов, как видно из



Чертеж 209. p, v -Диаграмма для CO_2 .

диаграммы, сближаются, чтобы, наконец, к критической точке сделаться равными. Мы знаем хорошо, что в критической точке мы не можем сказать—пар перед нами, или жидкость.

Приведенная диаграмма превосходно иллюстрирует уравнение Ф. д. Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(\tilde{v} - b) = RT.$$

Раскрыв скобки, мы получим:

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT.$$

Умножая все на $\frac{v^2}{p}$; имеем:

$$v^3 - \frac{av}{p} - v^2b - \frac{ab}{p} = \frac{RTv^2}{p}.$$

Соединяя члены с v^2 и располагая уравнение по степеням v , получим:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Т. о., уравнение Ф. д. Ваальса является кубическим относительно v и посему имеет три корня. Согласно алгебраическим правилам эти корни могут быть или все три действительны, или один действительный и два мнимых. Первый случай и иллюстрируется изотермами ниже критической точки, где v имеет три различных значения, второй же случай—изотермами выше критической точки, где для каждого p лишь одно реальное значение v . Что же касается критической точки, то здесь все три корня будут действительны и одинаковы по величине.

В точках g и c кривая изотермы дает минимум и максимум. Для точки g , как минимума, можем написать:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0,$$

ибо касательная к кривой в этой точке параллельна оси абсцисс и

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T > 0,$$

ибо, согласно правилам дифференциального исчисления, вторая производная для минимума должна быть положительна.

Для точки c аналогично:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T < 0,$$

ибо здесь максимум, и следовательно вторая производная отрицательна.

По мере приближения температуры к критической, вторая производная для минимума будет становиться меньше, а для максимума—больше, и в самой критической точке они сделаются обе одинаковыми,

(ибо точки g и c совпадут) и равными нулю, так как тангенс кривой в точке перегиба здесь будет параллелен оси абсцисс.

Т. о., для критической точки:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Вычислим теперь обе производные из уравнения Ф. д. Ваальса и приравняем их нулю.

Перепишем уравнение так:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Считая $T = \text{const.}$, дифференцируем по v :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = RT \frac{\partial \frac{1}{v-b}}{\partial v} - a \frac{\partial \frac{1}{v^2}}{\partial v}.$$

Вычислим первый член правой части:

$$\frac{\partial \frac{1}{v-b}}{\partial v} = \partial(v-b)^{-1} = -1(v-b)^{-2} \cdot \partial(v-b) = -\frac{\partial v}{(v-b)^2};$$

т.е. первый член правой части будет равен

$$-\frac{RT}{(v-b)^2}.$$

Вычисляем второй член:

$$\frac{\partial \frac{1}{v^2}}{\partial v} = \partial v^{-2} = -2v^{-3} \partial v = -\frac{2\partial v}{v^3},$$

т.е. он будет равен

$$+\frac{2a}{v^3}.$$

Тогда:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Вторая производная будет такова:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = -RT \frac{\partial \frac{1}{(v-b)^2}}{\partial v} + 2a \frac{\partial \frac{1}{v^3}}{\partial v}.$$

Вычислим первый член правой части:

$$\frac{\partial \frac{1}{(v-b)^2}}{\partial v} = \partial(v-b)^{-2} = -2(v-b)^{-3} \partial(v-b) = -\frac{2\partial v}{(v-b)^3},$$

т.е. первый член правой части равен

$$\frac{2RT}{(v-b)^3}.$$

Вычисляем второй член:

$$\partial \frac{1}{v^3} = \partial v^{-3} = -3v^{-4} \partial v = -\frac{3 \partial v}{v^4}.$$

т. е. он будет равен

$$-\frac{6a}{v^4}.$$

Тогда:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}.$$

Обе производные в критической точке равны нулю, т.-е.

$$-\frac{RT_k}{(v_k-b)^2} + \frac{2a}{v_k^3} = 0 \text{ и } \frac{2RT_k}{(v_k-b)^3} - \frac{6a}{v_k^4} = 0.$$

Перенесем вторые члены вправо и разделим первое уравнение на второе:

$$-\frac{RT_k(v_k-b)^3}{(v_k-b)^2 2RT_k} = -\frac{2a \cdot v_k^4}{v_k^3 6a},$$

что по сокращении дает:

$$\frac{v_k-b}{2} = \frac{v_k}{3}.$$

Т.-е.

$$3(v_k-b) = 2v_k \text{ и } \underline{v_k = 3b}.$$

Подставляя полученное значение в первое уравнение, имеем:

$$-\frac{RT_k}{(2b)^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0, \text{ т.-е. } \frac{RT_k}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}.$$

Откуда:

$$\underline{T_k = \frac{8a}{27Rb}}.$$

И наконец подставим v_k и T_k в уравнение Ф. д. Ваальса:

$$\left(p_k + \frac{a}{9b^2} \right) (3b-b) = \frac{R \cdot 8a}{27Rb}.$$

Откуда:

$$\underline{p_k = \frac{a}{27b^2}}.$$

Три полученных формулы для v_k , T_k и p_k связывают между собой критические величины и константы уравнения Ф. д. Ваальса и по-сему позволяют вычислить эти величины друг из друга.

Метод вывода этих формул может быть приложен к любому уравнению состояния, что дает возможность вычислять константы всякого уравнения состояния из критических величин и обратно.

Задача:

1. Критическая температура и давление для хлора равна 419° и 93,5 атм. Каково уравнение Ф. д. Ваальса для хлора?

$$\text{Реш.: } T_k = \frac{8a}{27Rb}; \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

$$419 = \frac{8a}{27 \cdot 0,082 \cdot b}; \quad 93,5 = \frac{a}{27b^2}; \quad \text{откуда}$$

$$\underline{a = 5 \cdot 34; \quad b = 0 \cdot 046.}$$

И уравнение Ф. д. Ваальса:

$$\left(p + \frac{5,34}{v^2}\right)(v - 0,046) = RT.$$

§ 170. Вывод приведенного уравнения.

Из трех полученных соотношений вычислим a , b и R .

$$1. \text{ Из первого: } b = \frac{v_k}{3}.$$

$$2. \text{ Из второго: } R = \frac{8a}{27T_k b}.$$

$$3. \text{ Из третьего: } a = 27b^2 p_k = \frac{27v_k^2 p_k}{9} = 3v_k^2 p_k.$$

Подставляя выведенные значения для a и b во второе, получим:

$$R = \frac{8 \cdot 3v_k^2 p_k \cdot 3}{27T_k \cdot v_k} = \frac{8v_k p_k}{3T_k}.$$

Подставим полученные выражения в уравнение Ф. д. Ваальса:

$$\left(p + \frac{3v_k^2 p_k}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{v_k p_k}{T_k} T.$$

Преобразуем теперь уравнение так, чтобы можно было ввести приведенные параметры. Для этого разделим обе части на $\frac{v_k p_k}{3}$:

$$\frac{3 \left(p + \frac{3v_k^2 p_k}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_k}{3}\right)}{v_k p_k} = 8 \frac{T}{T_k}.$$

Тройку введем во второй множитель и разделим—первый на p_k , второй на v_k :

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{3v_k^2}{v^2}\right) \left(3 \frac{v}{v_k} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_k}.$$

И наконец, вводя обозначения приведенных параметров (стр. 324), получаем:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta.$$

Это и есть приведенное уравнение.

Полученное выражение замечательно в том отношении, что оно не содержит индивидуальных констант a и b , и следовательно, должно быть справедливым для любого вещества. С другой стороны, оно выведено из уравнения Ф. д. Ваальса, по теории непрерывности (§ 86) приложимого как к жидкому, так и парообразному состоянию. Следовательно, оно справедливо также и для любого состояния вещества жидкого или парообразного. Оба последние состояния иногда объединяют в одном термине „флюидный“.

Т. о., если какая-либо группа веществ имеет два одинаковых приведенных параметра, то третий определится из приведенного уравнения как одинаковый для всех независимо от того, в каком агрегатном состоянии эти вещества взяты—в жидком или парообразном. Так, если вещества, помещенные в прилагаемой таблице, будут иметь приведенные параметры $\pi = 0,8846$ и $\vartheta = 0,73$, то приведенные объемы будут:

Таблица 41.

Приведенные объемы.

$\pi = 0,8846$; $\vartheta = 0,73$.

Вещество	φ жидкость	φ газ
C_6H_6	0,4065	28,3
i- C_5H_{12}	0,4058	27,7
n- C_5H_{12}	0,4061	28,4
C_6H_{14}	0,4055	29,1
C_6H_5F	0,4067	28,4
CCl_4	0,4078	27,45
$(C_2H_5)_2O$	0,4030	28,3
$HCOOCH_3$	0,4001	29,3
$HCOOC_2H_5$	0,4003	29,6
$CH_3.COON$	0,4100	25,4
CH_3OH	0,3973	34,35
C_2H_5OH	0,4061	32,15
C_3H_5OH	0,4002	30,85

§ 171. Теорема соответственных состояний.

Можно доказать в самом общем виде, что всякое уравнение состояния, связывающее p , v и T и содержащее три константы, характерные для данного вещества, может быть преобразовано в соответствующее приведенное уравнение.

Уравнение состояния в общем случае будет таковое:

$$F(p, v, T, a, b, c, d, \dots) = 0 \dots \dots \dots (1)$$

где a, b, c, d, \dots константы.

Для критической точки, согласно вышеизложенному, имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0.$$

Эти уравнения будут справедливы для любого уравнения состояния, ибо в критической точке изотерма не имеет прямолинейной части.

Если уравнение состояния имеет только три константы, то из трех последних уравнений эти константы могут быть определены, как функции критических величин.

Подставляя эти значения в уравнение (1), получим:

$$F(p, v, T, p_k, v_k, T_k) = 0.$$

И так как p и p_k , v и v_k , и T и T_k измеряются однородными единицами, то

$$F\left(\frac{p}{p_k}, \frac{v}{v_k}, \frac{T}{T_k}\right) = 0.$$

Т.-е.

$$F(\pi, \varphi, \vartheta) = 0,$$

что собственно и требовалось доказать.

Если два каких-либо вещества имеют одинаковые приведенные параметры, то говорят, что эти вещества находятся в соответственных состояниях. Это и суть те состояния, в которых между различными свойствами веществ наблюдается наибольшее количество разнообразных закономерностей.

Последняя теорема является наиболее широким обобщением данной области и по сему наз. теоремой соответственных состояний.

Приведенное уравнение Ф. д. Ваальса есть лишь частный случай этого обобщения.

§ 172. Другие уравнения состояния.

Кроме уравнения Ф. д. Ваальса как до него, так и особенно после, было предложено множество эмпирических уравнений состояния, из которых наибольшей популярностью пользуются следующие:

1. Уравнение Клаузиуса (1881).

$$\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v+c)^2}\right)(v-b) = RT.$$

Здесь A , B , c , b и R — постоянные, n — есть число молей.

2. Уравнение Даниэля Бертело (1903):

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v-b) = RT.$$

3. Уравнение Дитерици (Dieterici. 1920)

$$pv = RTe^{-D/RT}.$$

4. Уравнение Кеммерлинг-Уаннеса (1901)

$$pv = RT + \frac{A_T}{v} + \frac{B_T}{v^2} + \frac{C_T}{v^4} + \frac{D_T}{v^6} + \frac{E_T}{v^8}.$$

Коэффициенты А, В, С, D и Е являются функциями температуры, при чем эта зависимость выражается уравнением с пятью постоянными для каждого коэффициента. Так что все уравнение состояния содержит 25 констант.

5. Уравнение А. Вооля (Wohl. 1914).

$$\left(p + \frac{a}{T v (v - b_{p,T})} - \frac{c}{T^{4/3} v^3} \right) \cdot (v - b_{p,T}) = RT.$$

Значки при b показывают, что b здесь является не постоянной величиной, а функцией p и T.

Все эти уравнения:

1. Справедливы как для газообразного, так и для жидкого состояния.

2. Содержат в той или иной области преимущества перед уравнением Ф. д. Ваальса.

3. Согласно теореме соответствующих состояний могут быть преобразованы в приведенные уравнения, кроме уравнений 1 и 4, как многоконстантных.

§ 173. Следствия теоремы соответственных состояний.

1. На φ, π -диаграмме все вещества имеют одинаковые приведенные изотермы и одинаковую пограничную линию $a_1 N b_1$. (черт. 209 стр. 325).

То же самое можно сказать и об изобарах и изохорах.

Исследования Амага (Amagat. 1896) дали хорошее согласие с теорией. Так для этилена и эфира он получил:

Таблица 42.

Приведенные параметры для этилена и эфира.

	CO ₂ набл.	C ₂ H ₄		(C ₂ H ₅) ₂ O	
		выч.	набл.	выч.	набл.
T _к	31°,35 С	8°,8	10°,0	195°	194°
p _к	72,9 атм.	48,5	51,7	36,5	35,6
d _к	0,464 гр./см.	0,212	0,21	0,253	0,262

Здесь d_к—есть критическая плотность.

2. Приведенные упругость насыщенного пара, удельный объем последнего и удельный объем жидкости, находящейся под давлением насыщенного пара, одинаковы для всех веществ при одинаковых приведенных температурах.

3. Относительное расширение жидкостей при нагревании одинаково, если нагревать от одинаковых до одинаковых приведенных температур при одинаковых приведенных давлениях.

Это соотношение позволяет вычислить удельный объем любой жидкости по ее критической температуре и уд. объему при одинаковой какой-либо температуре путем сравнения с другой всесторонне изученной жидкостью. Такой жидкостью является фторбензол C_6H_5F , удельные объемы которого тщательно измерены вплоть до его критической температуры.

Обычно сравнивают при атмосферном давлении, считая его за приведенное, в силу малой сжимаемости жидкостей.

4. При температурах кипения жидкости находятся приближенно в соответственных состояниях.

Иными словами, отношение температуры кипения к критической есть постоянная величина, ибо это одинаковая приведенная температура.

$$\frac{T_s}{T_k} = \text{Const.} (\sim 0,64)$$

Это правило Гульдберга и Гюи (1890).

5. Отношение теплоты парообразования к критической температуре есть величина при одинаковой приведенной температуре, постоянная для всех веществ.

Таблица 43.

Постоянство отношения теплоты парообразования к критической температуре.]

$$\frac{L}{T_k} = \text{const.}$$

Вещ.	const.	Вещ.	const.
H_2O	1,35	$CHCl_3$	1,35
$(C_2H_5)_2O$	1,31	CCl_4	1,34
$(CH_3)_2CO$	1,44	CS_2	1,15

6. Теплота парообразования находится в одинаковой для всех веществ зависимости от приведенной температуры.

Задачи.

1. Удельные объемы фторбензола при $66^\circ C$ и $94,6^\circ C$ равны 1,0339 и 1,0741 соответственно. Его критическая температура 560° абс. Каков удельный объем эфира при $33^\circ,8 C$, если он при 10° равен 1,3794. $T_k \text{ эфира} = 467^\circ,4?$

Реш. Согласно пункту 3, относительное расширение C_6H_5F при той же приведенной температуре будет идентично с относительным расширением для эфира.

Приведенные температуры для эфира будут

$$\vartheta_1 = \frac{273 + 33^{\circ},8}{467,4} = 0,6564 \text{ и } \vartheta_2 = \frac{273 + 10}{467,4} = 0,6055.$$

Они будут соответствовать обыкновенным температурам для фторбензола.

$$\frac{T_1}{560} = 0,6564; T_1 = 367,6^{\circ} \text{ абс.};$$

и

$$\frac{T_2}{560} = 0,6055; T_2 = 339,1^{\circ} \text{ абс.}$$

Т.-е. $94,6$ и 66° цельзианских, относительно которых как раз и даны удельные объемы.

Тогда относительное расширение C_6H_5F , или что то же, эфира будет:

$$\frac{1,0741 - 1,0339}{1,0339} = 0,0389.$$

И искомый удельный объем эфира:

$$\frac{x - 1,3794}{1,3794} = 0,0389; \underline{x = 1,4331.}$$

2. Коэффициент сжатия эфира при $0^{\circ}C$ равен $0,00011$. Критическая температура и давление $467,4$ и 36 атм. Каков коэффициент сжатия хлороформа при $40^{\circ}C$, если его критическая температура и давление 534° и 55 атм.?

Реш. Для обеих жидкостей в задаче даны одинаковые приведенные температуры, ибо

$$\frac{273 + 0^{\circ}}{476^{\circ},4} = 0,59 \text{ и } \frac{273 + 40}{534} = 0,59.$$

Следовательно коэффициент сжатия (уменьшение объема кубика при увеличении давления на одну атмосферу) для $CHCl_3$ равен:

$$\frac{0,00011 \cdot 36}{35} = \underline{0,000072.}$$

§ 174. Эмпирические коррективы.

Всесторонняя проверка принципа соответственных состояний показывает, что он оказывается вполне справедливым лишь в немногих весьма ограниченных случаях. Так, вполне совпадающие результаты получаются лишь при исследованиях вблизи критических температур веществ с близкими критическими температурами и родственными химически. Большую роль играет также и степень ассоциации сравниваемых жидкостей. При иных же условиях иногда удается получить удовлетворительные результаты путем введения в формулы эмпирических коррективов. Так:

1. Замена единицы в приведенном уравнении Ф. д. Ваальса дробью $7/8$ дает уравнение вполне справедливое для сравнительно большого числа жидкостей

$$(\pi + 3/\varphi_2) (3\varphi - 7/8) = 8\theta.$$

2. Из соотношений

$$v_k = 3b; p_k = \frac{a}{27b^2} \text{ и } T_k = \frac{8a}{27Rb},$$

определим R , исключив a и b . Подставляя первое во второе, имеем:

$$p_k = \frac{a}{3v_k^2}; \text{ Откуда } a = 3v_k^2 p_k.$$

Подставляя это в третье и определяя R :

$$R = \frac{8 \cdot 3v_k^2 \cdot p_k}{27 T_k b} = \frac{8v_k^2 p_k}{9T_k b}.$$

И так как $v_k = 3b$, то

$$R = \frac{8}{3} \frac{v_k p_k}{T_k}, \text{ т.-е. } \frac{RT_k}{v_k p_k} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Последняя величина наз. критическим коэффициентом.

Оказывается, что у большинства веществ критический коэффициент значительно больше 2,67, а именно около 3,8. Однако он действительно оказывается постоянным, хотя и отличным от теоретической величины.

Таблица 44.
Критические коэффициенты.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	3,89
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3,81
$i\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	3,81
C_8H_{18}	3,86
SnCl_4	3,76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	3,81

3. Р. Лоренц (Lorenz, 1918) собрал большое число опытных данных, перечислил их и взяв средние значения построил так назыв. эмпирическую шкалу соответственных состояний.

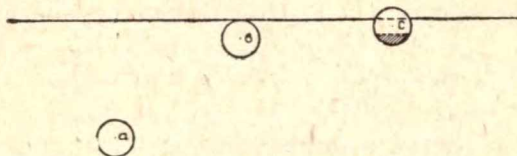
$$\frac{T_s}{T_k} = 0,64; \frac{v_s}{v_k} = 0,376.$$

$$\frac{T_{sm}}{T_k} = 0,44; \frac{v_{sm}}{v_k} = 0,321.$$

Здесь значек s обозначает температуру кипения и sm —плавления.

§ 175. Кохезия и внутреннее давление.

Каждая частица жидкости оказывает на соседние частицы некоторое притягивающее действие, благодаря которому вся масса жидкости сохраняет свою консистенцию, отличную от газа. Это притягивающее действие распространяется на вполне определенном участке пространства вокруг частицы, называемого „сферой действия“ частицы. В твердом веществе это влияние весьма сильно, у газов же—особенно при малых давлениях—весьма мало.



Чертеж 210. Кохезионное давление.

Если некоторая частица а находится внутри жидкости далеко от ее поверхности, то она испытывает равномерное со всех сторон притяжение от окружающих ее частиц. То же самое можно сказать и о частице b, находящейся от поверхности на расстоянии радиуса сферы ее действия. Если же частица расположена от поверхности на расстоянии меньшее радиуса сферы действия, то она будет испытывать притяжение частиц, находящихся на заштрихованном участке, ибо последнее не будет ничем компенсировано. В силу этого все частицы, находящиеся у поверхности, оказывают на всю массу жидкости некоторое давление, которое и называется „кохезионным“.

Т. о. жидкость сохраняет характерную для нее консистенцию как результат взаимодействия:

1. сил, стремящихся разбросать частицы, т.-е. термического давления и отталкивания;
2. сил, стремящихся стянуть частицы, т.-е. кохезионного давления и внешнего давления.

Разница между кохезионным давлением и отталкиванием называется „внутренним давлением“. Внутреннее давление характеризуется

добавочным членом $\frac{a}{v^2}$ уравнения Ф. д. Ваальса.

Так как

$$a = 3v_k^2 p_k \text{ и } v^2 = \varphi^2 v_k^2, \text{ ибо } \varphi = \frac{v}{v_k},$$

то

$$K = \frac{a}{v^2} = \frac{3p_k v_k^2}{\varphi^2 v_k^2} = \frac{3p_k}{\varphi^2}.$$

Т. о., если жидкости будут находиться в соответственных состояниях, т.-е. иметь одинаковые φ , то внутреннее давление будет пропорционально критическому давлению. В критической точке

$$v = v_k \text{ и } \varphi = 1, \text{ т.-е. } K = 3p_k.$$

При обычных же условиях внутреннее давление приближенно в 30 раз больше критического давления.

Вычисления внутреннего давления как по Ф. д. Ваальсу, так и по другим методам дают для него весьма высокие цифры.

Таблица 45.
Внутреннее давление.

C_6H_6	1400 атм.
C_5H_{12}	1000 "
$CHCl_3$	1600 "
$(C_2H_5)_2O$	1100 "
$C_2H_5.OH$	2000 "
CS_2	2900 "
H_2O	5000 — 10000 атм.

Экспериментально проверить эти цифры пока не удастся.

§ 176. Правило Траутона (Trouton. 1884).

Если мы проинтегрируем уравнение Клаузиуса-Клапейрона, то получим:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \cdot \int d \ln p = \int \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}; \ln p = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Умножая все на R и вводя R в const., получим

$$R \ln p = -\frac{L}{T} + \text{const.}$$

При атмосферном давлении $p=1$ и $\ln p=0$. Тогда

$$\frac{L}{T} = \text{const.}$$

Полученное выражение и является правилом Траутона.

Отношение скрытой теплоты к температуре фазового равновесия есть величина постоянная.

Это правило является собственно частным случаем формулы пункта 5 следствий из теоремы соответственных состояний (стр. 333):

$$\frac{L}{T_k} = \text{const.}$$

Так как по пункту 4-му $\frac{T_s}{T_k} = \text{const.}$, то следовательно

$$\frac{L}{T_s} = \text{const.}$$

Траутон в качестве константы дал цифру 22 для кипения. Впоследствии Вальден предложил 20,7 для кипения и 13,5 для плавления.

Таблица 46.
Константа Траутона по Вальдену.

Для кипения = 20·7		Для плавления = 13·5	
C_6H_{14}	19·8	p- $C_6H_4Br_2$	13·6
C_6H_{12}	20·3	p- $CH_3C_6H_4Cl$	12·7
C_6H_6	20·8	p- $CH_3C_6H_4J$	13·2
$C_{10}H_8$	19·6	$C_6H_5NH_2$	13·9
$CHCl_3$	20·8	$C_6H_5NO_2$	13·3
CCl_4	20·4	$(C_6H_5)_2CO$	13·4
C_6H_5Cl	21·1		
$(C_2H_5)_2O$	20·3		
CS_2	20·0		
$C_6H_5NH_2$	21·2		
C_5H_5N	20·1		

Однако в целом ряде случаев константа не сохраняет свое постоянство и меняется в зависимости от температуры.

Нернст (1907) дал такую формулу:

$$\frac{L}{T} = 9,5 \log T - 0,007T.$$

Таблица 47.
Константа Траутона по Нернсту.

Жидкость	Выч.	Найдено
H_2	12,3	12,2
O_2	18,3	18,0
N_2	17,4	17,6
CH_4	18,6	18,0
CS_2	21,6	20,4
$(C_2H_5)_2O$	21,1	21,5
C_6H_6	21,2	21,7
$C_6H_5NH_2$	23,0	22,1
Hg	19,7	22,2
S	16,2	22,2

Поправка Нернста возникла следующим образом. В термодинамике (стр. 317) была выведена формула Нернста зависимости упругости разложения карбонатов от температуры.

$$\lg p = \frac{Q_0}{4,57T} - 1,75 \lg T + \frac{\varepsilon}{4,57T} - 3,2.$$

Здесь 3·2 есть химическая константа CO_2 .

Так как ε обычно мало, то этим членом можно пренебречь. Тогда для атмосферного давления $p=1$ и $\lg p=0$:

$$\frac{Q_0}{T} = 4,57 (1,75 \lg T + 3,2).$$

Однако для диссоциации твердых тел давно уже существовало правило Ле-Шателье и Матиньона:

$$\frac{Q}{T} = \text{const} = \sim 33.$$

Когда Нернст перечислил экспериментальные результаты по своей формуле, то получил лучшие совпадения, чем по формуле Ле-Шателье-Матиньона. Так как последняя вполне аналогична формуле Траутона, то Нернст и решил ввести в последнюю поправку, весьма похожую на ту, которая уже оправдала себя в случае диссоциации твердых тел.

В настоящее время наиболее правильной считается формула В. Кистяковского (1923):

$$\frac{L}{T} = R \ln 82 \cdot 07 T.$$

Задачи:

1. Какова скрытая теплота парообразования на грамм хлороформа (т. кип. 61°C), эфира (т. кип. $34,5^\circ\text{C}$) и анилина (т. кип. 183°C).

Реш.: Для CHCl_3 : $\frac{L}{273 + 61} = 20,7$; $L = 6913,8$.

Молекулярный вес $\text{CHCl}_3 = 119,5$. Откуда $L = \frac{6913,8}{119,5} = \underline{57,9}$ кал.

Аналогично для эфира: 84,5; анилина: 104,3.

Поверхностное натяжение.

§ 177. Основные определения.

Поверхностное натяжение характеризуется двумя постоянными величинами.

1. Коэффициент поверхностного натяжения есть сила, действующая на 1 см. начерченный на поверхности жидкости.

Обозначается буквой γ .

2. Капиллярная константа есть высота поднятия жидкости в трубке радиуса 1 мм. при полном смачивании стенок.

Ее называют также константой Пуассона или же удельным сцеплением. Обозначается через a^2 . Численно $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$, где d есть плотность жидкости. Произведение константы Пуассона на молекулярный вес называют молекулярным сцеплением — $a^2 M$.

Молекулярное поверхностное натяжение есть произведение коэффициента поверхностного натяжения на корень кубический из объема моля — $\gamma v^{1/3}$.

Корень кубический из v есть длина ребра куба, содержащего моль жидкости. На этом ребре у разных жидкостей помещается одинаковое число молекул, почему молекулярное поверхностное натяжение и является величиной, удобной для сравнения.

Молекулярная поверхностная энергия есть произведение коэффициента поверхностного натяжения на площадь грани куба, содержащего моль жидкости — $\gamma v^{2/3}$.

Преимущества те же, что и у предыдущей константы.

Поверхностная энергия есть произведение поверхности жидкости на коэффициент поверхностного натяжения

$$du = \gamma do, \text{ где } do \text{ есть элемент поверхности.}$$

§ 178. Методы определения поверхностного натяжения.

1. Поднятие в капиллярной трубке. Столбик жидкости в капиллярной трубке поддерживается поверхностным натяжением по окружности капилляра.

Поверхностное натяжение будет $2\pi\gamma$, и вес столба жидкости $\pi g^2 h d$, где d есть плотность жидкости. Тогда:

$$2\pi\gamma = \pi g^2 h d.$$

Откуда

$$\gamma = \frac{\pi r^2 h d}{2 \pi r} = \frac{r d h}{2}.$$

Так как константа Пуассона есть $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$,

то

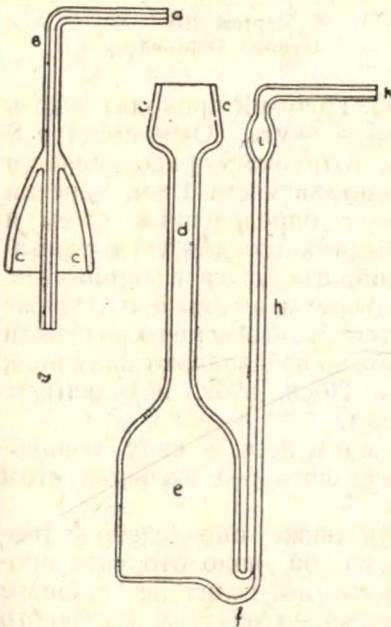
$$a^2 = \frac{2 r d h}{2 d} = r h.$$

Т.-е. при $r=1$ это есть высота поднятия жидкости, что и указано в определении этой константы.

Простейшей установкой является прибор Ремзея и Шильдса (1893).

Испытуемая жидкость помещается в стеклянную трубку С, открытую при наполнении сверху. В жидкости плавает стеклянный цилиндр D с проволоочной спиралью, переходящий в палочку E, на которой находится калиброванный капилляр. Жидкость входит в него через малое отверстие f у основания. После наполнения жидкость доводят до кипения и в С запаивают. Электромагнит внизу позволяет держать поплавков на такой высоте, чтобы мениск был около конца капилляра. Прибор помещается в муфте с определенной температурой.

По тому же принципу построен аппарат Вальдена (1912).



Чертеж 212. Прибор Вальдена.

Здесь жидкость наливается в e и поднимается в капилляре h.

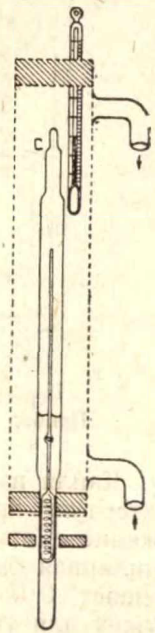
Прибор работает при обычных физико-химических предосторожностях (термостат, P_2O_5 -трубки и проч.).

2. Вес падающих капель. В момент отрыва вес капли равен поверхностному натяжению по окружности шейки капли.

$$P = 2\pi r \gamma; \quad \gamma = \frac{P}{2\pi r}.$$

При капельном методе учитывается или число капель на определенный объем, или средний вес нескольких капель. По первому методу работает прибор Льюиса (1910) (чертеж 213).

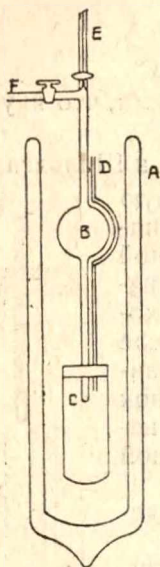
Испытуемая жидкость насасывается в пипетку В через F и капает в сосуд С. Прибор находится в дьюаре с водой определенной температуры.



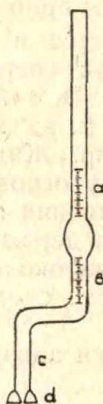
Чертеж 211. Прибор Ремзея и Шильдса.

Для технических приложений пользуются прибором Траубе, представляющим из себя простую пипетку с делениями и называемую сталагмометром (чертеж 214).

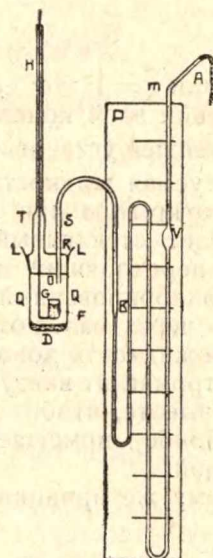
При точных исследованиях учитывается объем каждой падающей капли, и берется средняя величина. По этому методу работает прибор Моргана (1912) (чертеж 215).



Чертеж 213.
Прибор Льюиса.



Чертеж 214. Сталагмометр Траубе.



Чертеж 215.
Прибор Моргана.

Капля падает из трубки R в стакан G. Трубка R проходит сквозь притертую пробку, поверх которой налита ртуть. Она имеет в S сужение с отметкой для установок мениска. К трубке S присоединяется капиллярная бюретка B, изогнутая ради экономии места. 1 мм. бюретки вмещает 0.05 см³. Расширение v содержит определенный объем и служит для укорачивания бюретки. В A бюретка соединяется с резиновым нагнетательным баллоном. Весь прибор находится в термостате.

Капля падает в стаканчик G, откуда бюретка поднятием G также может быть и наполнена. Бюретка наполняется так, чтобы мениски стояли при S и где-то спарва на нуле. Теперь осторожно надавливают на баллон, набирают каплю при O и дают ей упасть. После этого передвигают мениск снова до метки в S и делают отсчет.

Чтобы капля при работе не повышалась в весе, в силу конденсации на ней пара, стенки стакана покрываются перед экспериментом налетом мелких капель жидкости.

Поверхностное натяжение может быть также определено и различными другими методами: по силе, с которой надо оторвать проволочное кольцо с поверхности жидкости, по величине газового пузырька, который получается при пропускании воздуха из тонкого капилляра в данную жидкость и по необходимому для отрыва этого пузырька давлению, по характеру и величине волн, вызываемых вибратором на поверхности данной жидкости и др.

Поверхностное натяжение велико у ртути, сплавленных металлов, сплавленных солей и у воды. Мало у органических жидкостей и очень мало у сгущенных газов.

Таблица 48.

Капиллярная константа и коэффициент поверхностного натяжения.

Жидкость	a^2 в мм. ²	γ дин/см.
Ртуть 18°	7·60	505
Вода 0°	15·40	75·49
Спирт 20°	5·89	22·03
Эфир 20°	4·72	16·49
Бензол 11·2°	6·71	29·21
Хлороформ 10·2°	3·73	27·62
Сероуглерод 19·4°	5·40	33·58

Таблица 49.

Коэффициент поверхностного натяжения у металлов.

Жид- кость	t	γ дин/см.
Hg	15	435·6
Na	90	293·6
Au	1070	612
Ag	1000	782
Pb	325	509
Cu	1080	581
Fe	1200	997
Pt	2000	1819

Таблица 50.

Коэффициент поверхностного натяжения у сплавленных солей.

Жид- кость	t	γ дин/см.
NaCl	801	114
NaNO ₃	312	121
Na ₂ CO ₃	850	179
KJ	681	78,3
K ₂ SO ₄	1074	143,7
CaCl ₂	780	152
BaCl ₂	960	171

Таблица 51.

Коэффициент поверхностного натяжения органических жидкостей

Жидкость	t	γ дин/см.
$C_3H_5(OH)_3$	18	64·7
$C_6H_5 \cdot NH_2$	20	40·8
C_5H_5N	18	36·7
C_6H_6	17·5	29·16
$C_2H_4O_2$	20	23·46
$(CH_3)_2CO$	16·8	23·35
C_2H_5OH	20	22·0
$(C_2H_5)_2O$	20	16·5

Таблица 52.

Коэффициент поверхностного натяжения сжиженных газов.

Газ	t	γ дин/см.
NH_3	— 29	41·8
Br_2	+ 20	38·0
Cl_2	— 72	33·6
SO_2	— 25	33·3
O_2	— 182	13·23
CO	— 190	11·16
N_2	— 195	8·3
H_2	— 252	2·13
CO_2	+ 15·2	1·82
A	— 189	11·46

Задачи.

1. Каково поверхностное натяжение бензола в динах на см. если он в трубке радиусом 0,01843 см. поднимается на 3,665 см. Его плотность $d=0,88$?

Реш.: $\gamma = \frac{rdh}{2}$; Так как плотность дается в граммах, то переведем граммы в дины.

$$\gamma = \frac{0,01843 \cdot 0,88 \cdot 3,665}{2} \cdot 981 = \underline{29 \cdot 16}.$$

2. До какой высоты поднимается вода в капилляре 0,1 мм. диаметром, если γ для воды при 15° равен 73,26 дин. на см.?

$$\text{Реш.: } \gamma = \frac{rdh}{2}; 73 \cdot 26 = \frac{0 \cdot 005 \cdot 1 \cdot 981 \cdot h}{2}; \underline{h = 29 \cdot 87 \text{ см.}}$$

3. Каково поверхностное натяжение анилина в динах на см., если средний вес капли, упавшей из трубки радиуса 0,157 см. равен 41,082 ммгр.?

Реш.:

$$\gamma = \frac{P}{2\pi r}$$

$$\gamma = \frac{0,041082 \cdot 981}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,157} = \underline{40,8}.$$

§ 179. Правило В. Кистяковского (1906).

Акад. В. Кистяковский дает следующую эмпирическую зависимость между капиллярной константой и температурой кипения:

$$\frac{Ma^2}{T} = K = 1 \cdot 16.$$

Здесь M — молекулярный вес, a^2 — капиллярная константа и T — температура кипения жидкости.

Таблица 53.

Константа Кистяковского для неассоциированных жидкостей.

	T	a^2	K
C_6H_{14}	341	4,51	1,138
C_8H_{18}	398	3,96	1,134
C_6H_6	353	5,18	1,145
$C_6H_5 \cdot CH_3$	383	4,75	1,141
$CHCl_3$	334	3,13	1,119
CCl_4	350	2,66	1,171
C_2H_5Br	311	3,15	1,103
C_6H_5Cl	405	4,13	1,148
$(C_2H_5)_2O$	308	4,52	1,088
$C_2H_5NO_3$	360	4,33	1,095
$(C_2H_5)_3N$	362	4,21	1,173

В вышеприведенной форме данная зависимость оправдывается сравнительно на небольшом промежутке температур.

Позднее Вальден предложил такую формулу:

$$\frac{Ma^2}{T} = 0 \cdot 435 \lg T$$

справедливую в пределах от -196° до 300° .

§ 180. Константа Эötфöса (Eötvös. 1886).

Если мы будем повышать температуру данной жидкости, то ее поверхностное натяжение будет уменьшаться с тем, чтобы при критической температуре сделаться равным нулю. Зависимость поверхностного натяжения от температуры была впервые дана Эötфöсом

$$\gamma v^{2/3} = k(T_K - T).$$

Здесь левый член есть молекулярная поверхностная энергия, T_k — критическая температура и k — постоянная.

Формула Эдтфёса совершенно аналогична уравнению состояния идеальных газов $pv=RT$ и посему иногда называется „капиллярным уравнением состояния“.

Константа k есть температурный коэффициент молекулярной поверхностной энергии, ибо

$$d\gamma v^{2/3} = k d(T_k - T) = -k dT, \text{ так как } T_k = \text{const.}$$

Тогда

$$k = - \frac{d\gamma v^{2/3}}{dT}.$$

В среднем она равна 2,12.

Несколько позднее Ремзей и Шильдс (1893), сопоставив весь экспериментальный материал, внесли поправку в формулу Эдтфёса:

$$\gamma v^{2/3} = k(T_k - T - 6),$$

в каковой форме последняя и применяется в настоящее время.

Таблица 54.

Зависимость γ от температуры по Ремзею и Шильдсу.

Э ф и р			УКСУСНЫЙ ЭСТЕР		
	$\gamma v^{2/3}$ эрг/мм ²			$\gamma v^{2/3}$	
t°	Набл.	Вычисл.	t°	Набл.	Вычисл.
174,5	363,7	360,5	231	500,7	499,2
134,5	272,8	273,0	151	321,7	321,2
94,5	186,9	186,8	91	187,1	187,6
44,5	78,7	78,2	51	98,9	98,6
14,5	13,0	14,5	31	56,1	54,0
4,5	5,5	8,7	11	15,9	9,6

Таблица 55.

Константа Эдтфёса для неассоциированных жидкостей.

Жидкость	k	Жидкость	k
C ₈ H ₁₈	2,217	(C ₂ H ₅) ₂ O	2,172
C ₆ H ₆	2,104	CH ₃ .COOC ₂ H ₅ . . .	2,226
CCl ₄	2,105	(CH ₃ CO) ₂ O	2,129
C ₂ H ₅ J	2,103	CH ₃ COCl	2,040
C ₆ H ₅ Cl	2,077	HCOOCH ₃	2,042

Вальден и Звинн (1913) дали эмпирическую формулу для вычисления величины k при 100°C .

$$k = 0.011 \cdot \Sigma \sqrt{A} + 1.90.$$

Здесь $\Sigma \sqrt{A}$ есть сумма корней из атомных весов элементов, входящих в состав жидкости.

§ 181. Вязкость.

Вязкость жидкости характеризуется силой, потребной для того, чтобы сдвинуть два соседних слоя жидкости друг с друга. Эта сила, очевидно, прямо пропорциональна площади слоев S , скорости, с которой они будут передвинуты, и обратно пропорциональна расстоянию слоев друг от друга x , т.е.

$$P = \eta \frac{u}{x} S,$$

где η есть коэффициент пропорциональности. Он называется коэффициентом вязкости. Очевидно он равен силе P , когда u , x и S равны единице.

Непосредственное определение коэффициента вязкости весьма кропотливо и трудно, и посему производят обычно сравнение вязкости данной жидкости с вязкостью воды в каком-либо простом приборе. Вязкость же воды раз навсегда весьма точно исследована.

Таблица 56.

Вязкость воды.

	η_w
0°	0,017800
15	0,011336
20	0,010051
25	0,008949
30	0,008019
40	0,006588
50	0,005537
60	0,004752
80	0,003655
100	0,002945

Отношение вязкости данной жидкости к вязкости воды называется удельной вязкостью и вычисляется по следующей формуле:

$$\frac{\eta}{\eta_w} = \frac{\rho t}{\rho_w t_w},$$

где ρ — плотности и t — времена истечения одного и того же объема жидкостей.

Отношение $\frac{\eta}{M^2}$ оказывается величиной довольно постоянной у

гомологов и мало изменяющейся при переходе от одного ряда к другому. Эта величина называется коэффициентом Кауффманна.

Таблица 57.
Коэффициент Кауффманна.

Вещество	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
C_nH_{2n+2}	3,7—7,1
$C_nH_{2n+2} \cdot Cl$	5,6—5,9
$C_nH_{2n+2} \cdot Br$	3,2—3,3
$C_nH_{2n+2} \cdot J$	2,3—2,4
$C_nH_{2n} \cdot Cl_2$	6,1—8,0
$C_nH_{2n} \cdot Br_2$	4,1—5,7
C_2H_5 - эстеры $R \cdot COOH$	4,4—7,7
$C_2H_5 > CH$ - эстеры $R \cdot COOH$	4,0—6,6
$C_9H_{19} > CH$ - эстеры $R \cdot COOH$	5,4—7,7
C_2H_5 - эстеры $R(COOH)_2$	7,0—8,5

§ 182. Формула Стокса.

Если мы в вязкую среду поместим небольшой шарик из материала более плотного, чем среда, то он начнет под влиянием силы тяжести падать на дно сосуда. Скорость его падения является весьма характерной для вязкости среды и определяется формулой Стокса

$$F = 6\pi\eta u,$$

выводимой в гидродинамике весьма сложным путем. Здесь F есть сопротивление среды, η — вязкость и u — скорость падения шарика радиусом r .

Если плотность материала шарика ρ , плотность среды δ , то очевидно его вес в среде будет

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \delta)g$$

где g — ускорение силы тяжести. Если шарик падает с постоянной скоростью u , то его вес равен силе сопротивления

$$6\pi\eta u = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \delta)g.$$

Откуда

$$u = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3(\rho - \delta)g}{6\pi\eta} = \frac{2}{9} \frac{r^2 g(\rho - \delta)}{\eta}$$

По этой формуле по скорости падения можем определить вязкость η .

Формула Стокса имеет весьма широкое значение, ибо она связывает целый ряд весьма важных величин. Так, напр., по ней мы можем определить радиус частицы r из скорости движения частицы u , или

же по радиусу и скорости вычислить плотность ρ вещества частицы. Оба метода широко используются в коллоидной химии для определения величины коллоидных частиц и их плотности. Так А. Думанский (1913) на основании формулы Стокса дал три метода определения величины коллоидных частиц: по скорости их оседания, по характеру движения при центрофугировании и по вязкости дисперсионной среды.

Кроме того, формула Стокса применяется при изучении Брауновского движения коллоидных частиц, при определении заряда электрона и прилагается даже к движению ионов. Однако, в последнем случае формула Стокса приложима лишь с известным приближением, ибо она выведена со следующими предпосылками: жидкость должна быть несжимаема в гидродинамическом смысле, среда должна быть, собственно, бесконечна (r шарика не больше $1/10$ r сосуда), частица должна быть тверда и шарообразна и не должно быть скольжения между шариком и жидкостью.

Кроме того, движение должно быть равномерно и медленно, т.-е

$$u \ll \frac{\eta}{r\delta}.$$

Пределом приложимости является

$$r = \frac{\eta}{u\delta}.$$

Здесь r называется „критическим радиусом“. Однако эксперимент дает правильные цифры только до 0.6 критического радиуса.

Если взять шарик из материала менее плотного, чем среда, то тогда он будет всплывать, при чем его движение, понятно, подчиняется тому же закону.

То же самое можно сказать и о движении шариков под влиянием не только силы тяжести, но и других воздействий, напр. электрического поля, если шарик заряжен, магнитного—если он притягивается и проч.

§ 183. Методы определения вязкости.

Вязкость определяется тремя методами: по скорости протекания через капилляр определенного объема жидкости, по скорости падения тяжелого шарика в вязкой среде и по смещению тела движущейся вязкой средой.

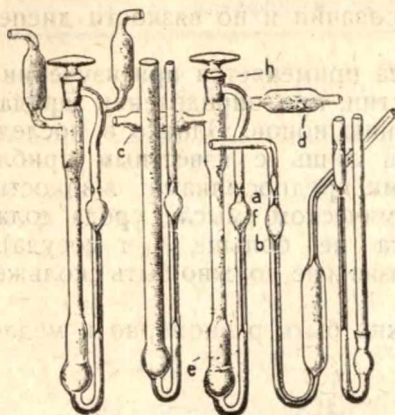
Наиболее простым аппаратом, работающим по первому методу, является прибор Мак-Интоша (чертеж 216 № 3).

Жидкость насасывают через d при открытых кранах в шарик f . Соединяют теперь f и e краном h и определяют время истечения жидкости от метки a до метки b как для воды, так и для испытуемой жидкости. Прибор стоит в хорошем термостате.

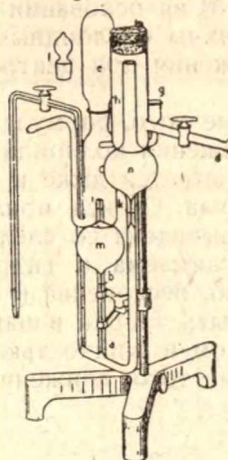
При точных работах применяется прибор Бузфильда (Bousfield. 1905) (чертеж 217).

Жидкость насасывается через левый капилляр (при чем эвакуируют через d , закрывая g пальцем) сначала в сосуд n . За сим закрывают правый кран, открывают g и дают жидкости перетечь в сосуд m .

Излишек жидкости вытекает из капилляра *i* и удаляется через отводную трубку. Теперь в приборе заключается известное количество жидкости, ибо она находится между концом капилляра *i* и меткой *k*. Ее



Чертеж 216. Вискозиметры.



Чертеж 217. Вискозиметр Бузфильда.

засасывают обратно в *p* до достижения метки *b* и в этот момент закрыв кран, открывают *g* и начинают эксперимент. Отмечают время протекания от *b* до *i* (~ 1000 секунд). В сосудах с *i* и *h* находятся кусочки хлопчатобумажной ткани для фильтрации воздуха, поступающего в прибор.

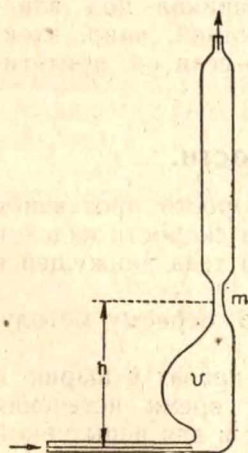
Здесь промерялась вязкость растворов KCl с точностью до $1/3000$.

Прибор Лоренца (R. Lorenz. 1907) дает возможность работать при высокой температуре со сплавленными солями.

Трубка из тугоплавкого стекла с меткой *m* имеет капилляр ~ 10 см. длиной и 0,5 мм в диаметре. Верхний конец соединяют с водяным насосом, дающим разрежение, точно регулируемое маностатом. Исследуемая соль расплавляется в электрической печи, и трубка погружается в плав до метки *m*. Отмечают момент погружения и момент достижения насыщаемым плавом метки *m*.

Здесь промерялись KNO_3 , $NaNO_3$, $PbCl_2$, $PbBr_2$ и $K_2Cr_2O_7$ при $300-600^\circ C$.

В некоторых случаях применяются платиновые капилляры и вообще непрозрачные сосуды. Тогда скорость истечения промеряется непрямым путем (чертеж 219).



Чертеж 218. Вискозиметр Лоренца.

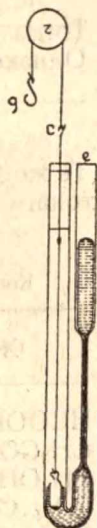
Прибор Бека (Beck. 1907) имеет стеклянный поплавок с каплей ртути, прикрепленный к стеклянной палочке с меткой. Поплавок уравновешен грузом *g*. Отмечают время прохождения метки между метками, нанесенными на трубке.

В случае весьма вязких систем работают при больших давлениях и время протекания регистрируют сигналами с платиновых контактов.

При определении вязкости по скорости падения шарика, последний берется из самых разнообразных материалов—платины, стали, латуни—тяжелее системы; парафина, янтаря, воздуха—легче.

В последнем случае наблюдают, конечно, скорость всплывания. В непрозрачных средах за движением шарика следят на рентгеновском экране. В некоторых установках к шарiku прикрепляют нить, передвигающую при падении шкив с длинной стрелкой, что позволяет делать точные отсчеты при малых передвижениях (метод К. Арндта).

Наконец, в третьем методе исследуемая среда помещается в цилиндрический сосуд, вращающийся с определенной скоростью. В среде находится другой цилиндр, подвешенный на проволоке с зеркальцем. Под влиянием трения о среду он отклоняется на некоторый угол, величина которого определяется зеркальцем и далеко отстоящей шкалой обычным путем (метод Куэтта).



Чертеж 219.
Прибор Бека.

§ 184. Ассоциация жидкостей.

Существует несколько категорий жидкостей, которые не подчиняются только что изложенным законам. Так как у некоторых из этих жидкостей из целого ряда других соображений приходится допустить ассоциацию частиц, и так как они все обнаруживают аномалии и в других отношениях, то обычно отступление их от вышеизложенных закономерностей и мотивируют их ассоциацией. К числу таких жидкостей относятся главным образом вещества, содержащие гидроксильную группу, т.е. вода, спирты и кислоты.

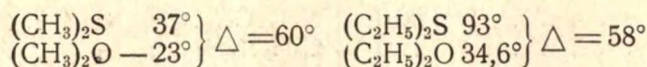
Ассоциация обнаруживается:

I. По температурам кипения.

Известно, что заведомая полимеризация всегда повышает температуру кипения. Напр.:

Жидкость	t	Ее полимер	t
CH ₃ .COH	21°	(CH ₃ .COH) ₃	124°
CO:N.CH ₃	45°	(CO:N.CH ₃) ₃	265°
NCS.C ₂ H ₅	142°	(NCS.C ₂ H ₅) ₃	350° и др.

Если сравнить температуры кипения сернистых и кислородных соединений, то между ними получается довольно постоянная разница около 60°.



Такая же разница могла бы наблюдаться и у H₂S и H₂O, т.е. так как H₂S кипит при —61°, то H₂O должна была бы кипеть при —

— 120°. Однако вода кипит значительно выше, именно при 100°. По видимому она сильно ассоциирована.

Те же ненормальности наблюдаются и у спиртов.

Так, CH_3SH кипит при +6°, и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ при +36°. Тогда CH_3OH должен кипеть при —53° и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 23°. Однако CH_3OH кипит при +60° и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 78°.

2. По отступлению от правила Траутона.

Те же категории жидкостей дают резкие отступления от правила Траутона.

Таблица 58.

Константа Траутона для ассоциированных жидкостей ($L/T = 20.7$)

Жидкость	L/T	Жидкость	L/T
HCOOH	14,8	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	25,64
CH_3COOH	14,88	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	22,2
CH_3OH	24,67	CH_3NO_2	18,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	28,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	17,4
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	24,9	CH_3CN	17,74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	28,2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	19,97
		$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	20,33

3. По вязкости.

Коэффициент $\frac{\eta}{M^2}$ дает у этих жидкостей весьма высокие цифры.

Таблица 59.

Вязкость ассоциированных жидкостей.

Жидкость	$\eta/M^2 \cdot 10^7$	Жидкость	$\eta/M^2 \cdot 10^7$
H.COON	76,6	H_2O	275,0
CH_3COON	31,4	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	450,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COON}$	18,8	$\text{CH}_3\text{CHON.COON}$	497,0
CH_3OH	54,4	CH_3CN	20,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	51,5	$\text{CH}_3\text{CHON.CN}$	44,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	55,9	этиловый эстер винной кислоты	343,0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH.OH}$	57,1	HCONH_2	157,8
$\text{CH}_3 > \text{CH.OH}$	39,8	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	32,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	96,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	43,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	12,0	H_2SO_4	1103,.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	11,8		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	45,2		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	14,4		

4. По поверхностному натяжению.

Таблица 60.

Константа Кистяковского для ассоциированных жидкостей ($K=1,16$).

ЖИДКОСТЬ	K	ЖИДКОСТЬ	K
CH ₃ OH	0,483	CH ₃ CN	0,682
C ₂ H ₅ OH	0,645	C ₂ H ₅ CN	0,776
C ₂ H ₄ (OH) ₂	0,830	C ₃ H ₇ CN	0,871
HCOOH	0,651	CH ₃ NO ₂	0,829
CH ₃ .COOH	0,594	C ₂ H ₅ NO ₂	0,888
(CH ₃) ₂ CO	0,913		

§ 185. Фактор ассоциации.

В формуле Ремзея и Шильдса

$$\gamma v^{2/3} = k(T_k - T - 6)$$

v есть объем, занимаемый молем данной жидкости. Если эта жидкость ассоциирована так, что каждая частица вместо одной молекулы состоит из x молекул, то ее моль занимал бы объем xv , если она не была бы ассоциирована.

Подставляя xv в формулу, получим:

$$\gamma(xv)^{2/3} = 2,12(T_k - T - 6),$$

ибо для неассоциированных жидкостей $k=2,12$.

Дифференцируя, имеем:

$$x^{2/3} d\gamma v^{2/3} = -2,12 dT.$$

Или

$$x^{2/3} \frac{d\gamma v^{2/3}}{dT} = -2,12.$$

Но $d\gamma v^{2/3}/dT$ есть ничто иное, как экспериментально для данной жидкости найденное $-k$ (см. стр. 346). Отсюда

$$x^{2/3} \cdot k = -2,12, \text{ и } x = \left(\frac{2,12}{k} \right)^{3/2}$$

Таким образом, определяя поверхностное натяжение для жидкости и вычисляя k , мы можем вычислить x . Последний называется фактором ассоциации.

Он показывает, из скольких молекул в среднем состоит частица данной жидкости.

Таблица 61.

Факторы ассоциации.

ЖИДКОСТЬ	k	x	ЖИДКОСТЬ	k	x
CH ₃ OH	0,933	3,43	(CH ₃) ₂ CO	1,818	1,26
C ₂ H ₅ OH	1,083	2,74	C ₂ H ₅ CN	1,450	1,77
C ₃ H ₇ OH	1,234	2,25	C ₂ H ₅ NO ₂	1,647	1,46
<i>i</i> -C ₃ H ₇ .OH	1,053	2,86	C ₆ H ₅ CN	1,94	1,14
C ₃ H ₅ .OH	0,393	1,88	CH ₃ CHOHCN	1,26	2,21
C ₂ H ₄ (OH) ₂	0,036	2,92	C ₆ H ₅ .CHOH.CN	1,83	1,25
HCOOH	0,902	3,61	HCONH ₂	0,65	6,18
CH ₃ .COOH	0,900	3,62	C ₃ H ₇ NH ₂	1,84	1,24
C ₃ H ₇ .COOH	1,57	1,58	C ₆ H ₅ .CH ₂ NH ₂	2,12	1,00
<i>i</i> -C ₃ H ₇ .COOH	1,66	1,45	H ₂ O	0,933	3,44

Возможны однако случаи и отступления величины k в другую сторону, т.е. ее увеличения. Химическая природа веществ, имеющих повышенное k , говорит однако против диссоциации этих веществ, и по сему это отступление покуда не поддается удовлетворительному объяснению.

Таблица 62.

Повышенная константа Эотфёса.

Ж И Д К О С Т Ь	k
C ₂ H ₅ OOC.(CH ₂) ₈ .COOC ₂ H ₅	3·30
CH ₂ .CH.CH ₂ [OOC(CH ₂) ₁₄ .CH ₃] ₃	5·57
CH ₂ .CH.CH ₂ [OOC(CH ₂) ₁₆ .CH ₃] ₃	6 21
(C ₃ H ₇) ₂ NH	2·38
(C ₃ H ₇) ₃ N	2·41
(C ₅ H ₁₁) ₃ N	3 12
(C ₆ H ₅ .CH ₂) ₂ NH	2·53
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .COOC ₃ H ₇	2·78
(C ₆ H ₅) ₂ CO	2·63
(C ₆ H ₅) ₃ Sb	2·98
(C ₆ H ₅) ₃ P	3·40

В тех случаях, когда молекулы имеют цепьевидное строение, отступление может быть удовлетворительно объяснено так наз. „ориентацией молекул“. Когда мы вычисляем k , то считаем молекулу сферической или кубической и отсюда сравниваем $v^{2/3}$. Цепьевидные же молекулы, видимо, располагаются перпендикулярно к поверхности жидкости, так что их приходится на одну и ту же площадь поверхности больше, чем мы рассчитываем.

В других случаях Вальден причину ненормальности видит просто в высоком молекулярном весе.

К числу фактов, плохо объяснимых с точки зрения учения об ассоциации, относится также часто наблюдаемая полимеризация неассоциированных жидкостей при их растворении. Так, в спирте частью полимеризованы: нафталин, бензил, дифениламин, м-динитробензол; в феноле—углеводороды, их галоидопроизводные и некоторые эстеры; в CCl_4 —бензил, дифениламин, фенантрен; нафталин—в эфире, ацетоне, уксусном эстере, бензоле; в уксусной кислоте—бензол, нафталин, антрацен, нитробензол и др.

Задачи:

1. Для бензола $T_k = 561^\circ$ и $k = 2,1043$. Найти молекулярную поверхностную энергию при 100°C и 200°C ?

Реш.: $\gamma v^{2/3} = k(T_k - T - 6)$.

При 100°C ; $\gamma v^{2/3} = 2,1043 (561 - 376) = \underline{382,2 \text{ эрг.}}$

При 200°C ; $\gamma v^{2/3} = 2,1043 (561 - 476) = \underline{172,2 \text{ эрг.}}$

2. При $14,8^\circ$ хлористый ацетил в капиллярной трубке радиуса 0,01425 см. поднимается до высоты 3,28 см.

При $46^\circ,2$ высота поднятия 2,85 см. Плотности при этих температурах 1,124 и 1,064 соответственно. Найти критическую температуру?

Реш.: Для первого опыта:

$$\frac{0,01425 \cdot 1,124 \cdot 3,28 \cdot 981}{2} \left(\frac{78,5}{1,124} \right)^{2/3} = k(T_k - 287,8 - 6).$$

Для второго опыта:

$$\frac{0,01425 \cdot 1,064 \cdot 2,85 \cdot 981}{2} \left(\frac{78,5}{1,064} \right)^{2/3} = (T_k - 319,2 - 6)$$

Решив два полученных уравнения с двумя неизвестными, получим k и $T_k = 508^\circ$.

3. Из трубки падают капли бензола, средний вес коих 35,239 мгр. при $11,4^\circ$; и 26,530 мгр. при $68,5^\circ$. Соответственные плотности 0,888 и 0,827. Найти критическую температуру?

Реш.: $\gamma v^{2/3} = k(T_k - T - 6)$; $\gamma = \frac{P}{2\pi r}$; $v = \frac{M}{D}$.

Для первого опыта:

$$\frac{0,035239 \cdot 981}{2 \cdot 3,14 \cdot r} \left(\frac{78}{0,888} \right)^{2/3} = 2,12 (T_k - 284,4 - 6).$$

Для второго опыта:

$$\frac{0,02653 \cdot 981}{2 \cdot 3,14 \cdot r} \left(\frac{78}{0,827} \right)^{2/3} = 2,12 (T_k - 341,5 - 6).$$

Поделив два уравнения друг на друга, исключим γ и получим

$$\underline{T_k = 561^\circ.}$$

4. Для муравьиной кислоты понижение молекулярной поверхностной энергии между 16° и 46° будет 0,902 на градус и между 46° и 79° будет 0,991 на градус. Найти факторы ассоциации для данных промежутков температур?

Реш.: $\frac{d\gamma v^{2/3}}{dT} = -k; \quad x = \left(\frac{2,12}{k}\right)^{3/2}.$

Для первого промежутка:

$$x = \left(\frac{2,12}{0,902}\right)^{3/2} = \underline{3,61.}$$

и для второго:

$$x = \left(\frac{2,12}{0,991}\right)^{3/2} = \underline{3,13.}$$

Два жидких компонента.

§ 186. Растворимость жидкостей.

Если мы будем растворять какую-либо жидкость в другой, то возможны три случая: жидкости могут растворяться—

1. неограниченно (вода + спирт); 2. в определенных соотношениях (эфир + вода); 3. совершенно не растворяться (вода и масло).

Вторая категория является собственно частным случаем первой, ибо при надлежащих температурах и здесь обычно достигается полная растворимость в любых пропорциях. В нижепомещенной таблице жидкости тем лучше растворяются друг в друге, чем ближе в таблице находятся.

Таблица 63.

Взаимная растворимость жидкостей.

Вода	}	жирные
Кислоты		
Спирты		
Кетоны		
Альдегиды		
Нитрилы		
Фенолы		
Альдегиды ароматические		
Этеры		
Галоидоуглеводороды		
Сероуглерод		
Углеводороды.		

§ 187. Несмешивающиеся жидкости.

Если мы возьмем две несмешивающиеся жидкости А и В с упругостями паров P_a и P_b и нальем их в один сосуд, то упругость пара смеси в данном случае будет равна сумме упругостей паров ингредиентов

$$P = P_a + P_b.$$

Если начнем теперь повышать температуру, то упругость пара каждой жидкости будет повышаться, и когда P будет равно атмосферному давлению, то система начнет кипеть. Так как обе жидкости в двоём набирают 760 мм., то каждая из них будет кипеть при более низкой температуре, чем если бы она была одна.

Таблица 64.
Температуры кипения жидких смесей.

	Чистый	Смесь с водой
CS_2	47°	43°
CCl_4	76°	66°
C_6H_6	80°	69°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_3$	109°	83°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOC}_2\text{H}_5$. . .	213°	99°

Технически это используется при перегонке с водяным паром. Так, система (нитробензол + вода) кипит при 99°. Упругость пара воды при этой температуре будет 733 мм. и нитробензола 27 мм. Следовательно, в одном и том же объеме будет по весу

$$\frac{18.733}{760} = 17,36 \text{ частей } \text{H}_2\text{O} \text{ и}$$

$$\frac{121.27}{760} = 4,3 \text{ частей нитробензола.}$$

Т.-е. нитробензола будет отгоняться всего лишь в четыре раза меньше, чем воды, хотя упругость пара он имеет в 27 раз меньшую.

Задача:

1. При какой температуре кипит смесь хлорбензола и воды, если давление 740,2 мм. и упругости паров хлорбензола при 90° и 91° равны 208,35 и 215,8; воды при тех же температурах—525,45 и 545,8 соответственно. Каков состав дистиллята?

Реш.: При 90° они имеют $208,35 + 525,45 = 733,8$ мм. и при 91° имеют $215,8 + 545,8 = 761$ мм.

На один градус упругость изменяется на $761 - 733,8 = 27,8$ мм

$740,2 - 733,8 = 6,4$ мм. дадут $\frac{1.6 \cdot 4}{27,8} = 0,23^\circ$. Отсюда температура кипения 90,23°.

Парциальные давления:

$$\text{Хлорбензола } \frac{740,2 \cdot 208,35}{733,8} = 210,2 \text{ мм.}$$

$$\text{Воды } \frac{740,2 \cdot 525,45}{733,8} = 530,0 \text{ мм.}$$

Весовые количества:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 112,5; \frac{112,5 \cdot 210,2}{740,2} = 31,9$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18; \frac{18 \cdot 530}{740,2} = 12,8. \text{ Т.-е. хлорбензола } \frac{31,9 \cdot 100}{31,9 + 12,8} = \underline{71\%}.$$

§ 188. Смешивающиеся жидкости. Молевые дроби.

Если одна из жидкостей была бы совершенно не летучей, т.е. не имела бы заметной упругости пара, то данный случай можно было бы рассчитать по формуле Рауля (стр. 146). Если же оба компонента летучи, то вопрос осложняется. Так как обе жидкости растворяются друг в друге, то, следовательно, упругость пара у обеих понизится.

Пусть упругости пара чистых компонентов будут P_a и P_b . Тогда после растворения они станут p_a и p_b , при чем $p_a < P_a$ и $p_b < P_b$. Упругость пара смеси будет по-прежнему равна сумме упругостей паров компонентов

$$P = p_a + p_b.$$

Будем изображать теперь упругость пара смеси в зависимости от состава графически, при чем подобно другим системам из двух компонентов на абсциссе будем откладывать состав, и на ординатах упругости паров.

Точка P_a будет упругость пара чистой А, и P_b — чистой В. Точка А будет соответствовать 1 молю чистого вещества А, и В — 1 молю чистого вещества В. Тогда промежуточные концентрации выразятся некоторыми дробями, которые называются молевыми дробями.

Прибавим к p_a молей вещества А p_b молей вещества В. Тогда в смеси будет $p_a + p_b$ молей. Если мы возьмем теперь один моль смеси, то там будет

$$\frac{p_a}{p_a + p_b} \text{ молей А и } \frac{p_b}{p_a + p_b} \text{ молей В.}$$

Это и есть молевые дроби.

Молевой дробью называется отношение числа молей данного вещества к общему числу молей системы. Она показывает, какую часть моля раствора занимает данное вещество.

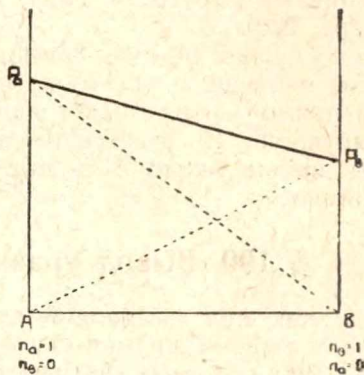
Если вторую дробь обозначить через x_b , то первая будет $1 - x_b$

$$\frac{p_a}{p_a + p_b} = 1 - x_b; \quad \frac{p_b}{p_a + p_b} = x_b.$$

Удобство молевых дробей заключается главным образом в том, что состав раствора является функцией всего лишь одного x_b .

§ 189. Упругость пара смеси как линейная функция состава.

Если между обоими компонентами нет никакого химизма, то все свойства смеси будут аддитивны, т.е. они будут некоторой средней величиной из свойств компонентов. Прибавляемый компонент будет в таком случае влиять лишь числом своих частиц, характеризуемым молевой дробью.



Чертеж 220. Упругость пара жидких бинарных систем.

Если система состоит из чистого А, то $p_a = P_a$. Чем больше в смеси А, т.-е. чем больше его молевая дробь, тем меньше отличается его p_a от P_a .

Т.-е.

$$p_a = (1 - x_b) P_a.$$

Аналогично для В:

$$p_b = x_b P_b.$$

Упругость пара смеси

$$P = p_a + p_b.$$

Подставляя сюда значения p_a и p_b , получим:

$$P = (1 - x_b) P_a + x_b P_b = P_a - x_b P_a + x_b P_b.$$

$$P = (P_b - P_a) x_b + P_a.$$

Но это есть уравнение прямой линии. Следовательно, при отсутствии химизма упругость пара смеси будет изменяться по прямой линии от упругости пара чистого А до упругости пара чистого В (черт. 220).

Однако обычно компоненты оказывают друг на друга химическое влияние, и посему суммарная упругость пара редко изменяется по прямой — она бывает или вогнутой, или, что значительно чаще, — выпуклой. Из известного до сих пор экспериментального материала мы имеем около 80% выпуклых кривых, $\sim 10\%$ вогнутых и $\sim 10\%$ прямых.

§ 190. Вывод уравнения Дюэма-Маргулеса (1895).

Как ход суммарной кривой, так и ход частичных кривых управляется термодинамически уравнением Дюэма-Маргулеса.

Мы можем осуществить изотермическое смешение двух компонентов А и В двояким способом:

1. Прибавлять в данный сосуд понемногу одновременно оба компонента.

2. Прибавить сразу один из компонентов и потом к нему понемногу прибавлять другой компонент.

I. Работа для первого способа складывается из двух работ:

а) работа разведения p_a молей вещества А:

$$A_a = RT \ln \frac{p_a}{P_a} n_a.$$

б) работа разведения p_b молей вещества В:

$$A_b = RT \ln \frac{p_b}{P_b} n_b.$$

Вся работа

$$A = A_a + A_b = RT \left(\ln \frac{p_a}{P_a} n_a + \ln \frac{p_b}{P_b} n_b \right).$$

II. Если мы будем производить смешение по второму способу, прибавляя вещество А, то элементарная работа будет частной производной от А по p_a , ибо p_b будет постоянно.

$$\frac{\partial A}{\partial n_a} = RT \frac{\partial \left(\ln \frac{P_a}{P_a} n_a + \ln \frac{P_b}{P_b} n_b \right)}{\partial n_a} \dots \dots \dots (1)$$

Продифференцируем правую дробь по n_a , имея в виду, что величины P_a , P_b и n_b суть постоянные.

$$\partial \left(n_a \ln \frac{P_a}{P_a} + n_b \ln \frac{P_b}{P_b} \right) = \partial \left(n_a \ln \frac{P_a}{P_a} \right) + \partial \left(n_b \ln \frac{P_b}{P_b} \right).$$

Дифференциал первого члена:

$$\begin{aligned} \partial \left(n_a \ln \frac{P_a}{P_a} \right) &= n_a \partial \ln \frac{P_a}{P_a} + \ln \frac{P_a}{P_a} \partial n_a = \\ &= n_a \partial \ln P_a - n_a \partial \ln p_a + \ln \frac{P_a}{P_a} \partial n_a = \ln \frac{P_a}{P_a} \partial n_a - \underline{n_a \partial \ln p_a}. \end{aligned}$$

Дифференциал второго члена:

$$\begin{aligned} \partial \left(n_b \ln \frac{P_b}{P_b} \right) &= n_b \partial \ln \frac{P_b}{P_b} = \\ &= n_b \partial \ln P_b - n_b \partial \ln p_b = \underline{-n_b \partial \ln p_b}. \end{aligned}$$

Тогда их сумма $= \ln \frac{P_a}{P_a} \partial n_a - n_a \partial \ln p_a - n_b \partial \ln p_b$.

Поставляя в (1) получим:

$$\frac{\partial A}{\partial n_a} = RT \left[\ln \frac{P_a}{P_a} - \left(n_a \frac{\partial \ln p_a}{\partial n_a} + n_b \frac{\partial \ln p_b}{\partial n_a} \right) \right].$$

III. Прибавим теперь один моль вещества А к смеси. Тогда

$$\frac{\partial A}{\partial n_a} = RT \ln \frac{P_a}{P_a} \cdot 1.$$

Сравнивая два последних выражения, видим, что

$$n_a \frac{\partial \ln p_a}{\partial n_a} + n_b \frac{\partial \ln p_b}{\partial n_a} = 0.$$

Если все рассуждение поведем для прибавления вещества В к веществу А, то тогда постоянными будут P_a , P_b и n_a , и мы получим:

$$n_a \frac{\partial \ln p_a}{\partial n_b} + n_b \frac{\partial \ln p_b}{\partial n_b} = 0.$$

Поделив обе части уравнения на $n_a + n_b$, получим:

$$\frac{n_a}{n_a + n_b} \frac{\partial \ln p_a}{\partial n_b} + \frac{n_b}{n_a + n_b} \frac{\partial \ln p_b}{\partial n_b} = 0.$$

Подставляя значения молевых дробей, имеем:

$$(1 - x_b) \frac{\partial \ln p_a}{\partial n_b} + x_b \frac{\partial \ln p_b}{\partial n_b} = 0.$$

Но если все равно, что брать p_b или p_a , то возьмем в качестве независимого переменного x_b , как включающую в себе и p_a , и p_b . Тогда круглые d превратятся в прямые, и мы получим:

$$(1 - x_b) \frac{d \ln p_a}{dx_b} + x_b \frac{d \ln p_b}{dx_b} = 0.$$

Это и есть уравнение Дюэма-Маргулеса.

Путем весьма сложных математических манипуляций оно интегрированием приводится к двум выражениям:

$$p_a = P_a(1 - x_b) e^{\beta_2/2 \cdot x_b^2 + \beta_3/3 \cdot x_b^3}.$$

$$p_b = P_b x_b e^{\alpha_2/2 \cdot (1 - x_b)^2 + \alpha_3/3 \cdot (1 - x_b)^3}.$$

Здесь α и β константы. Значки 2 и 3 при них поставлены потому, что здесь были еще α_1 и β_1 , превратившиеся в нуль для разбавленных растворов.

Задачи:

1. Суммарная упругость пара смеси двух жидкостей изменяется по прямой линии. Каков состав смеси, если $P_b = 0,5$ атм.; $P_a = 0,1$ атм. и $P = 0,3$ атм. Какова максимальная работа образования 100 молей смеси при температуре 15°C ?

Реш.: $P = x_b P_b + (1 - x_b) P_a$; $0,3 = x_b \cdot 0,5 + (1 - x_b) \cdot 0,1$.

Откуда $x_b = 0,5$; т.е. они смешаны в эквимолекулярных количествах.

$$A = RT \left(n_a \ln \frac{P_a}{p_a} + n_b \ln \frac{P_b}{p_b} \right); p_a = (1 - x_b) P_a = (1 - 0,5) \cdot 0,1 = 0,05.$$

$$A = 1,986 \cdot 288 \left(50,2,31 \lg \frac{0,1}{0,05} + 50,2,31 \lg \frac{0,5}{0,25} \right) =$$

$$= 400 \text{ калорий} = 400 \cdot 4,184 \cdot 10^7 = 16,732 \cdot 10^9 \text{ эргов.}$$

2. Упругость пара смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ изменяется по прямой линии. Их упругости пара при $136,7^\circ$ будут 863 мм. и 453 мм. соответственно. Каков состав смеси, кипящей при данной температуре при 760 мм?

Реш.: $P = x_b P_b + (1 - x_b) P_a$; $p_a = (1 - x_b) P_a$.

$760 = x_b \cdot 863 + (1 - x_b) 453$; $x_b = 0,75$. Т.е. количество $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ равно

25 молекулярным %.

3. Упругость пара смеси C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ изменяется по прямой линии. Упругость пара чистого C_6H_6 равна 268,0 мм. и чистого $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ равна 236,2 мм. при некоторой одинаковой температуре. Каков состав смеси, если частичные упругости будут одинаковы?

Реш.: $(1 - x_b) P_a = p_a = x_b P_b = p_b$.

$$(1 - x_b) 268,0 = x_b \cdot 236,2; \text{откуда } x_b = 0,53.$$

Т.е. хлористого этилена будет 53% молекулярных.

§ 191. Теория фракционированной перегонки.

Если в уравнении Маргулеса продифференцируем логарифмы, то получим:

$$(1 - x_b) \frac{dp_a}{p_a dx_b} + x_b \frac{dp_b}{p_b dx_b} = 0.$$

Определим отсюда $\frac{dp_a}{dp_b}$, перенося второй член вправо и преобразовав полученные дроби:

$$(1 - x_b) \frac{dp_a}{p_a dx_b} = - x_b \frac{dp_b}{p_b dx_b}.$$

$$\frac{dp_a}{dp_b} = - \frac{x_b}{p_b dx_b} \cdot \frac{p_a dx_b}{(1 - x_b)} = - \frac{p_a x_b}{p_b (1 - x_b)}.$$

С другой стороны, $P = p_a + p_b$ и $P = f(x_b)$, так что ход суммарной кривой будет определяться коэффициентом $\frac{dP}{dx_b}$.

Суммарная кривая может идти: 1) повышаясь, 2) понижаясь, 3) дать экстремум.

I. Кривая идет повышаясь.

$$\frac{dP}{dx_b} > 0.$$

Так как $P = p_a + p_b$, то

$$\frac{dp_a + dp_b}{dx_b} > 0 \text{ и } dp_a + dp_b > 0.$$

Если поделим теперь обе части неравенства на dp_b , то знак останется прежний, ибо $dp_b > 0$.

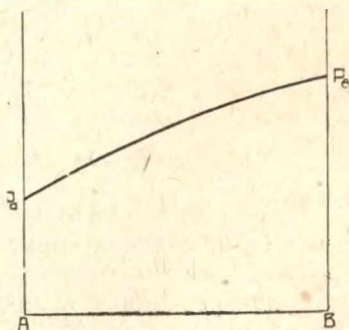
$$\frac{dp_a}{dp_b} + \frac{dp_b}{dp_b} > 0; \quad \frac{dp_a}{dp_b} > -1.$$

Подставляя вместо $\frac{dp_a}{dp_b}$ выведенное раньше выражение, получим:

$$- \frac{p_a x_b}{p_b (1 - x_b)} > -1.$$

Если уничтожим минусы, то знак неравенства перевернется

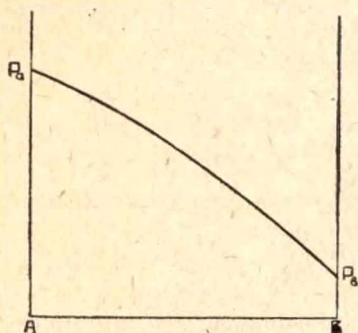
$$\frac{p_a x_b}{p_b (1 - x_b)} < 1. \quad \text{Откуда} \quad \frac{p_b}{p_a} > \frac{x_b}{1 - x_b}.$$



Чертеж 221. Ход суммарной кривой упругости пара.

Здесь отношение $\frac{p_b}{p_a}$ характеризует состав пара и $\frac{x_b}{1-x_b}$ — состав жидкости. Если первое больше второго, то пар содержит больше компонента В, чем жидкость. Но раз жидкость обеднела компонентом В, то следовательно она будет кипеть при более высокой температуре, и это повышение температуры будет идти вплоть до температуры кипения чистого компонента А. Так что при повторных перегонках мы получим чистое В в дистилляте и чистый А в перегонном сосуде.

II. Кривая идет понижаясь.



Чертеж 222. Ход суммарной кривой упругости пара.

$$\frac{dp}{dx_b} < 0.$$

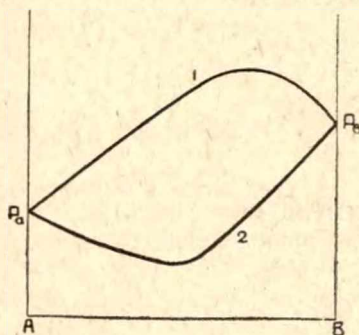
Здесь рассуждения аналогичны и обратны случаю первому. Отгон будет чистое А, остаток — чистое В.

III. Кривая дает экстремум.

$$\frac{dp}{dx_b} = 0.$$

Тогда и

$$\frac{p_b}{p_a} = \frac{x_b}{1-x_b}.$$



Чертеж 223. Экстремальный ход кривой упругости пара.

Т.-е. в экстремальных точках состав пара будет такой же как и жидкости, и следовательно смесь будет кипеть при постоянной температуре, подобно химическому индивидууму. Сколько бы раз мы ни повторяли перегонку и какие бы дефлегматоры мы ни ставили, разогнать такую смесь на составные части не удастся. Такие смеси называются ацеотропными.

Ацеотропной наз. смесь из нескольких компонентов, кипящая при постоянной температуре и имеющая постоянный состав.

Их называют еще нераздельно-кипящими смесями и хилотропными смесями.

Таблица 65.

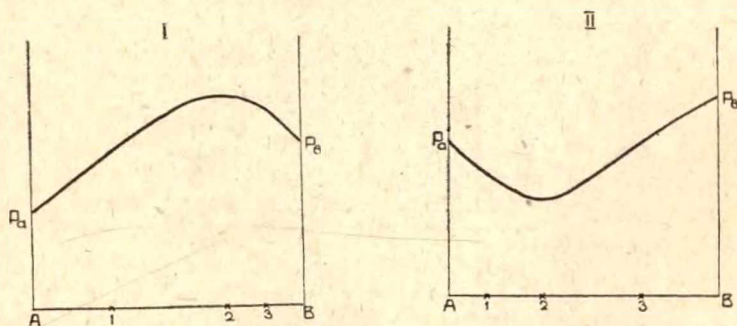
Ход суммарной кривой упругости пара.

Без экстремума.	С максимумом.	С минимумом.
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\quad \quad \quad + \text{CS}_2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$ $\quad \quad \quad + \text{CHCl}_3$ $\text{CS}_2 + \text{CCl}_4$ $\quad \quad \quad + \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$ $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{спирты}$ $\quad \quad \quad + \text{NH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CHCl}_3$ $\quad \quad \quad + \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{CS}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\quad \quad \quad + \text{CHCl}_3$ $\quad \quad \quad + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\quad \quad \quad + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\text{CCl}_4 + \text{спирты}$ $\quad \quad \quad + \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{спирты}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{минер. кислоты}$ $\quad \quad \quad + \text{H}_2\text{N.NH}_2$ $\text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\text{HCOOH} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\quad \quad \quad + \text{C}_5\text{H}_4\text{N.CH}_3$ $\quad \quad \quad + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\quad \quad \quad + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ $\quad \quad \quad + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\quad \quad \quad + \text{C}_5\text{H}_4\text{N.CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{CHCl}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$

Системы, помещенные во втором и третьем столбце таблицы и дают ацеотропные смеси.

Совершенно аналогично диаграммам плавкости, ацеотропной кривой диаграмма разделяется как бы на две диаграммы, не имеющие экстремума.

Так что перегонка на этих участках диаграмм пойдет как если бы система состояла из одного чистого компонента п — ацеотропная смесь. В зависимости от того, где лежит ацеотропная точка — в максимуме или в минимуме, — и определится результат перегонки. В первом случае будет отгоняться ацеотроп, остатком же будет чистый компонент, во втором случае будет отгоняться чистый компонент — оставаться же будет ацеотроп.



Чертеж 224. Результат фракционированной перегонки бинарных жидких систем.

Диаграмма I.

Диаграмма II.

Состав	Отгоняется	Остается	Состав	Отгоняется	Остается
1	Ацеотроп	А	1	А	Ацеотроп
2	Ацеотроп	Ацеотроп	2	Ацеотроп	Ацеотроп
3	Ацеотроп	В	3	В	Ацеотроп

Ацеотропная смесь при определенных условиях обладает совершенно определенным составом. Так, напр., при атмосферном давлении ацеотроп из спирта и воды кипит при 78° и содержит 96% сп

и 4% H_2O ; азеотроп из соляной кислоты и воды при тех же условиях имеет 20,2% HCl , у азотной — 68% HNO_3 ; у муравьиной кислоты 75% HCOOH и т. д.

Состав азеотропа является функцией давления, при котором он отгоняется, ибо частичные упругости пара суть различные функции температуры и давления. Так что если мы будем производить перегонку не при атмосферном давлении, то как температура кипения, так и состав азеотропов будут иные. Это и отличает их от химических индивидуумов.

§ 192. Методы определения состава парообразной и жидкой фазы, находящихся в равновесии.

Различают четыре основных метода:

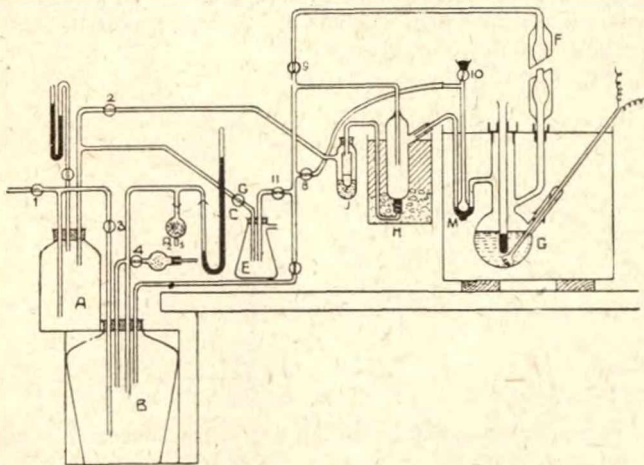
1. Смесь определенного состава подвергается перегонке при постоянной температуре, после чего анализируют состав как погона, так и остатка по удельному весу, рефракции, температуре кипения или же каким-либо обычным методом количественного анализа.

2. Пропускают сквозь смесь определенный объем воздуха при постоянной температуре. Определяют количество испаряющегося вещества по потере веса жидкости и количество одного из компонентов определяют анализом пара.

3. Если через жидкость пропускать пар равновесного с ней состава, то как пар, так и жидкость не изменят состава. В противном случае будут отклонения. Подбирают такой пар, чтобы он при пропускании не изменял состава жидкости. Тогда это и есть равновесный.

4. Определяют упругость пара бинарной системы и объем пара и отсюда вычисляют необходимые данные.

По первому методу работает установка Завидского (Zawidski. 1900).



Чертеж 225. Установка Завидского.

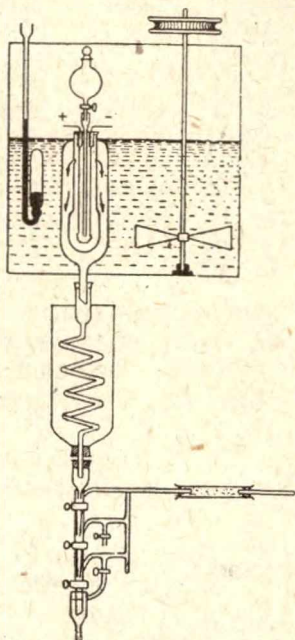
Бинарная смесь находится в литровой колбе G, снабженной термометром, погруженным в жидкость, и обратным холодильником F. Отводная трубка имеет ртутный кран M. Сосуд B соединен с маностатом, A — с вакуум-насосом. В начале эксперимента жидкость доводят до кипения при закрытом M и, варьируя давление в B, через 7 и 9 устанавливают желаемую температуру в G. Тогда отсчитывают давле-

ние на манометре С—это будет упругость пара смеси при данной температуре. Открывая 4, можно давление повысить, соединяя же В с А через 3—понизить.

Теперь открывают ртутный кран М, соединяя сосалку Е с А через кран 6, и принимают погон в охлаждаемый льдом сосуд Н. Когда его наберется достаточно, открывая 2 перетягивают пробку в J для анализа.

Во избежание дефлегмации отводная трубка обмотана платиновой проволокой, нагреваемой током.

Несколько более компактна и быстрее работает установка Розанова (Rosanoff. 1914). Кроме того, здесь совершенно исключается дефлегмация.



Чертеж 226. Установка Розанова.

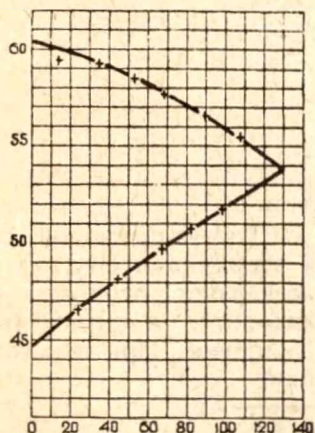
Жидкость нагревается во внутреннем сосуде платиновой спирали. Пар выходит через четыре отверстия вверх в муфту, из которой поступает в холодильник. Приемник позволяет отбирать различные фракции отдельно. Верхний сосуд находится в термостате с температурой несколько выше температуры кипения. При перегонке $\text{CS}_2 + \text{CCl}_4$ были получены следующие фракции:

№	Вес гр.	Мол. % % CS_2
1	16.48	59.35
2	19.43	58.96
3	15.86	57.21
4	16.00	55.25
5	23.75	52.73
6	17.80	49.85
7	25.23	46.79

Они перечисляются следующим образом:

№	Общ. вес	Общие % % CS_2
1	16.48	59.35
1+2	35.91	59.11
1+2+3	51.77	58.55
1-4	67.77	57.79
1-5	91.52	56.51
1-6	109.32	55.47
1-7	134.55	53.92
7	25.23	46.79
7+6	43.03	48.07
7+6+5	66.78	49.76
7-4	82.78	50.86
7-3	98.64	51.92
7-2	118.07	53.10
7-1	134.55	53.92

Общий вес теперь наносится на график против общих молевых % %, и полученные кривые экстраполируются к нулевому весу дистиллята. Это и будет состав пара, находящегося в равновесии с начальной смесью (36.77% CS_2) или с остатком в колбе после 7-ой фракции (22.18% CS_2).



Чертеж 227. Графическое определение состава жидкой и переобразной фазы.

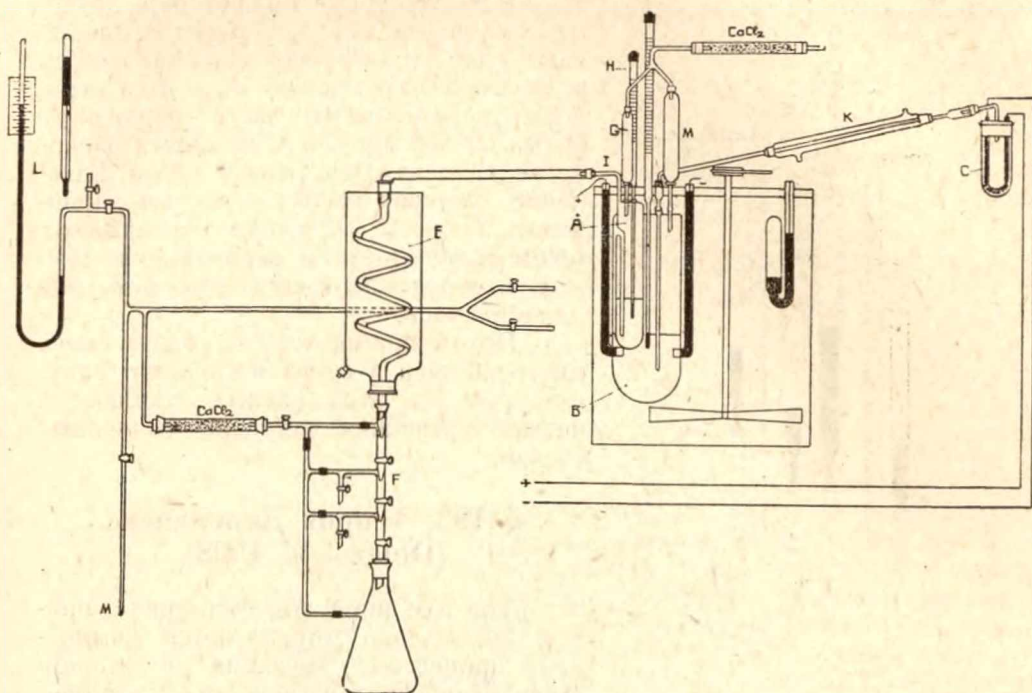
Третий метод разработан М. Розановым (Rosanoff. 1909) (чертеж 228).

Исследуемая смесь помещается в сосуд А, в шейку которого входят делительная воронка G для добавления смеси, термометр H (до $0,01^\circ$) и отводная трубка I с приспособлением для улавливания капель и с обмоткой для предупреждения дефлегмации. Сосуд А окружен сосудом В, содержащим термометр, шарик которого погружен в жидкость, капельную воронку и дьюаровскую вакуум-трубку от холодильника К, подающего летучий компонент из сосуда С. В последнем смесь нагревается платиновой спиралью (1,5 м. \times 0,1 мм.). Сосуд В находится в параффиновом термостате с температурой на полградуса выше кипения смеси в В.

По мере кипения смеси в В, в нее подается более летучий компонент из сосуда С, при чем скорость подачи может быть точно регулируема интенсивностью его кипения изменением силы тока в нагревательной спирали.

Пар из сосуда А поступает в обычный холодильник и из него в приемник, аналогичный установке первого метода. Он позволяет от-

бирать любую фракцию, не разбирая прибора и не нарушая хода перегонки. Манометр L дает общее давление в системе, поддерживаемое большим баллоном с маностатом через M.



Чертеж 228. Установка Розанова.

Работа производится следующим образом. Около 350 см.³ системы вводится в В через М. Небольшое количество вводится в А через G. Теперь доводят жидкости в В и С до кипения и устанавливают давление в 760 мм. Скорость перегонки из С регулируют так, чтобы температура в В была постоянна—тогда погон как раз восполняет недостачу летучего компонента. Погон из А собирают в сосалку под приемниками, пока температура в А не станет постоянной.

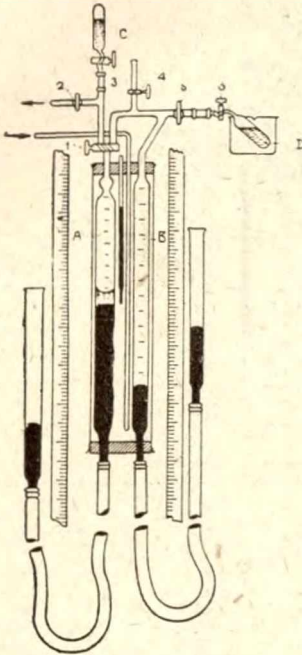
Теперь доводят изменившееся давление до 760 мм., при чем температура в А несколько изменится, но останется постоянной. Тогда собирают фракции в приемники.

Если за это время температура будет изменяться, то значит равновесие еще не достигнуто—тогда выливают все в сосалку и начинают снова. По окончании перегонки двух порций в приемник, перегонку прерывают и из А берут пипеткой порцию для анализа по коэффициенту преломления.

Четвертый метод предложен недавно Келингеертом (Calingaert. 1927) (чертеж 229).

Аппарат состоит из калиброванной трубки А, имеющей сверху шарик в 1 см.³ Кран I соединяет А с газовой бюреткой В, резервуаром D, откуда подается более летучий компонент, и с сосудом С, где находится другой компонент. А и В помещаются в термостате.

Аппарат эвакуируется через кран 2 и 4, ртуть в А поднимают до крана, заполняют жидкостью из С приводящие трубки и, открыв 1, набирают в А определенный объем компонента—около 1 см.³.



Чертеж 229. Прибор Келингеерта.

сомневаемся, ибо смешение всегда сопровождается изменением объемов и весьма часто значительным тепловым эффектом.

Однако мы затрудняемся сказать, какие именно процессы происходят при смешении тех или других жидкостей.

Теория Долецалека является в настоящее время наиболее широким обобщением в данной области. Согласно этой теории, в том случае, если кривая не имеет экстремумов или сильной кривизны, никакого химизма нет. Если же имеется минимум или вогнутость, то образовалось химическое соединение с поглощением или выделением тепла. В случае максимума или выпуклости происходит диссоциация образовавшегося химического соединения, а также может и ассоциированный компонент, идущее с увеличением числа частиц, а следовательно и с увеличением упругости пара.

Чтобы вскрыть данную зависимость, необходимо весь материал подразделить на две категории:

1. Оба компонента не ассоциированы. При их смешении возможны, вообще говоря, самые разнообразные процессы, как-то: ассоциация, образование химического соединения, диссоциация последнего и т. д.
2. Один или оба компонента ассоциированы еще до смешения. И в этом случае при смешении могут разыграться любые химические процессы.

В то же время подают пар другого компонента из D в бюретку В. Закрывают кран 5 и отмечают давление и объем в В. Соединяют теперь А и В и переводят определенную часть пара в А. Через 20—30 минут в А наступает равновесие, и тогда отсчитывают объем и давление. Опуская трубку с ртутью, понижают давление и снова отсчитывают объем, получая таким образом ряд объемов и соответствующих давлений для данной смеси.

Потом прибор чистят, берут смесь иного состава и снова исследуют функцию p, v . Из этих данных составляют четыре уравнения, откуда и вычисляют состав.

§ 193. Теория Долецалека (Dolezalek. 1908).

Тот или иной ход суммарной кривой несомненно определяется химическим процессом, имеющим место при смешивании двух жидкостей. В наличии этого химизма мы, вообще говоря, не

Для первой категории график строится с откладыванием обычных молевых дробей, называемых здесь „аналитическими“. Для второй же—откладываются „истинные“ молевые дроби.

Если α частиц одного компонента соединятся с α частиц другого, то общее число молей системы будет

$$n_a + n_b - \alpha,$$

и молевая дробь для компонента А будет:

$$\frac{n_a - \alpha}{n_a + n_b - \alpha} \text{ и для В } \frac{n_b - \alpha}{n_a + n_b - \alpha}.$$

В системе, таким образом, появится еще некоторое количество химического соединения, молевая дробь которого будет:

$$\frac{\alpha}{n_a + n_b - \alpha} = y.$$

Тогда „истинные“ молевые дроби для А и В будут:

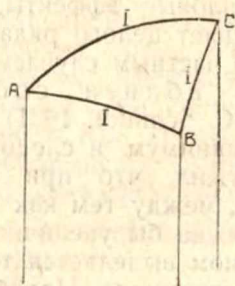
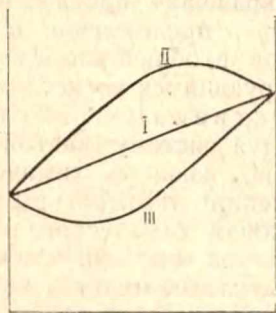
$$I - x - y \text{ и } x - y.$$

Учение Долецалека является колоссальным построением, охватывающим не только упругость пара, но и другие свойства систем из двух жидких компонентов, как-то: вращение плоскости поляризации, вязкость, тепловые эффекты, сжатие, преломление и проч. Однако она не объясняет целого ряда фактов в общей массе явлений и является видимо частным случаем, базирующимся на исследовании систем случайно вблизи соответственных состояний. Так, Шмидт (G. C. Schmidt. 1921) исследуя систему (ацетон + хлороформ), имеющую минимум и следовательно дающую химическое соединение, обнаружил, что при понижении температуры кривая делается прямее, между тем как по законам химического равновесия кривизна ее должна бы увеличиваться, так как при смешении ацетона с хлороформом выделяется тепло и, следовательно, химическое соединение экзотермично. Подобные невязки были получены и при других парах жидкостей, напр.: C_6H_6 и $C_6H_5.CH_3$ и др.

III. Три жидких компонента.

§ 194. Графический метод.

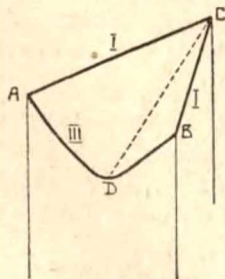
Совершенно аналогично системам из трех твердых компонентов, график упругости пара строится здесь на трехгранной призме. На каждой грани строится кривая упругости пара двух соседних компонентов, и полученные кривые соединяются поверхностью. Каждая точка такой поверхности дает суммарную упругость пара трехкомпонентной системы. В случае отсутствия у бинарных кривых экстремумов, тройные системы не будут давать азеотропных смесей, и следовательно такая система может быть разделена на три фракции, состоящие из чистых компонентов А, В и С.



Чертеж 230. Диаграммы упругости пара тройных жидких систем.

§ 195. Азеотропы трехкомпонентных систем.

Если одна или несколько бинарных кривых имеют экстремумы, то среди фракций будут находиться азеотропные смеси. График, построенный по типу I I III (черт. 231), будет иметь азеотроп из двух компонентов А и В, состав которого соответствует точке D. Поверхность ABC будет иметь в таком случае „желобок“, идущий от С к D. Если мы соединим азеотропную точку с точкой чистого компонента С, то мы получим так наз. „непереходимую“ линию.



Чертеж 231. Неperеходимые линии.

Каждая точка поверхности ADC соответствует теперь системам из трех компонентов А, В и С, при перегонке которых получатся три фракции: чистое А, чистое С и азеотроп из $A+B$. Чистого В из такой системы при фракционированной

перегонке получить невозможно—линия CD „непереходима“. Аналогично для систем поверхности CBD получим: чистое С, чистое В и ацеотроп А+В. Т. о. поверхность ABC разделена здесь на два поля, при чем результат перегонки будет всецело зависеть от того, в какое поле попадет фигуративная точка.

Если мы сопоставим теперь всевозможные комбинации из трех основных типов бинарных кривых, то получим следующую таблицу:

Таблица 66.

Ацеотропы трехкомпонентных систем.

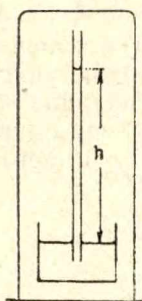
Типы бинарных кривых	Поля поверхности	Непереходимые линии	Общее число фракций	Их характер
I I I	1	0	3	(111)
I I II и I I III	2	1	4	(112) ²
I II II и I III III	3	2	5	(112) (122) ²
I II III	5	5	6	(122) (113) (123) ² (223)
II II III и II III III . . .	6	6	7	(122) ² (123) ² (223) ²
II II II и III III III . . .	6	6	7	(123) ⁶

Здесь в последнем столбце 1 обозначает чистый компонент, 2—ацеотроп из двух и 3—из 3-х компонентов. Показатели дают число таких комбинаций для каждой системы. Как видно из таблицы, возможны такие случаи, когда из системы не удастся получить ни одного чистого компонента, а только лишь ацеотропы; напр. у четвертой (I, II, III), и пятой (II, II, III), комбинации (223).

Основы дисперсоидологии.

§ 196. Упругость пара и кривизна поверхности.

Если мы погрузим капилляр в жидкость, смачивающую стенки этого капилляра (воду), то она в нем поднимется на некоторую высоту.

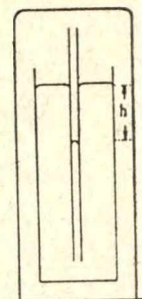


Чертеж 232.
Упругость пара
на вогнутой
поверхности.

Высота этого поднятия будет антибатна радиусу капилляра и, следовательно, симбатна кривизне поверхности мениска жидкости. Заклучив систему под колокол, мы, совершенно аналогично стр. 190, приходим к заключению, что жидкость по поверхности мениска в капилляре будет иметь меньшую упругость пара, чем в самом сосуде. Эта разница будет уравниваться весом столба пара высотой h , ибо иначе будет иметь место *perpetuum mobile* 1-го рода. Чем больше кривизна поверхности жидкости в капилляре, тем больше будет высота h и, следовательно, тем меньше будет там упругость пара.

Погружая теперь капилляр в не-смачивающую жидкость (ртуть), мы будем наблюдать обратное явление, т.-е. понижение уровня жидкости, что приводит нас к заключению о повышенной упругости пара над поверхностью в капилляре сравнительно с упругостью пара жидкости в сосуде. И здесь эта разница будет тем больше, чем больше кривизна поверхности в капилляре.

Т. о. упругость пара жидкости зависит от кривизны ее поверхности. Если поверхность вогнутая, то упругость пара меньше, чем у плоской поверхности, если же она выпуклая, то—больше. Величина этой разницы антибатна радиусу кривизны поверхности и в том, и в другом случае. Количественная зависимость выводится термодинамически следующим образом (чертеж 234).



Чертеж 233.
Упругость пара
на выпуклой
поверхности.

Возьмем два шарика одной и той же жидкости различных радиусов r_1 и r_2 . Пусть плотность жидкости будет ρ , ее молекулярный вес M и поверхностное натяжение γ . Упругость пара малого шарика p_1 , большого p_2 . Перенесем теперь некоторое количество жидкости dm с малого шарика на большой двумя путями, высчитаем работу каждого пути и их приравняем.

I путь — изотермическая перегонка.

II путь — механический отрыв частицы от малого шарика и приложение к большому.

Работа I-го пути. $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ на моль вещества, и так как перенесли $\frac{dm}{M}$ молей, то

$$dA = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \frac{dm}{M}.$$

Работа II-го пути. Если мы отрываем от малого шарика dm , то мы изменяем его поверхностную энергию на γdo_1 .

Прилагая теперь dm к большому, мы изменяем его энергию на γdo_2 . Вся совершенная работа

$$dA = \gamma do_1 - \gamma do_2.$$

Так как система пришла в то же состояние, то обе работы равны:

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} \frac{dm}{M} = \gamma do_1 - \gamma do_2. \quad (1)$$

Преобразуем теперь полученную формулу, выразив do через dm .

Поверхность шара $o_1 = 4\pi r_1^2$. Масса шара $m_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho$.

Откуда

$$do_1 = 4\pi \cdot 2r_1 dr_1 = 8\pi r_1 dr_1,$$

и

$$dm_1 = \frac{4}{3}\pi \cdot 3r_1^2 \cdot dr_1 \rho = 4\pi r_1^2 dr_1,$$

и из последнего:

$$dr_1 = \frac{dm_1}{4\pi r_1^2}.$$

Подставляя полученное в выражение для do_1 , имеем

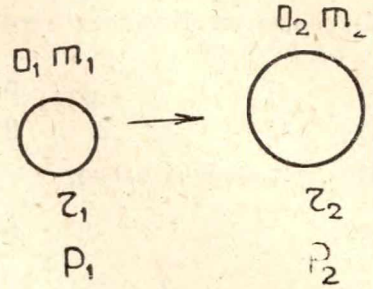
$$do_1 = 8\pi r_1 \cdot \frac{dm_1}{4\pi r_1^2} = \frac{2dm_1}{r_1}.$$

Аналогично

$$do_2 = \frac{2dm_2}{r_2}.$$

Подставляя do_1 и do_2 в формулу (1), получим:

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} \frac{dm}{M} = \gamma \frac{2dm_1}{r_1} - \gamma \frac{2dm_2}{r_2}.$$



Чертеж 234. Разница упругостей паров малого и большого шарика.

Здесь все dm одинаковы, ибо это дифференциалы той же массы. Сокращая их и вынося справа $\frac{2\gamma}{\rho}$ за скобку, имеем:

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} \frac{1}{M} = \frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Что даст окончательно:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Правая часть этого выражения есть величина положительная, ибо все величины вне скобок положительны и кроме того $r_2 > r_1$. Следовательно положительна и левая, т.-е. $p_1 > p_2$.

Упругость пара малого шарика больше упругости пара большого.

Рассуждения для вогнутых поверхностей будут обратны вышеприведенным, и посему получится и обратный результат.

Если r_2 будет очень велик сравнительно с r_1 , т.-е. если напр. это будет плоская поверхность, то формула упрощается в

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r_1}.$$

Однако даже в таком случае разница упругостей паров все же очень невелика. Так, для шарика из воды радиусом всего лишь в 10^{-5} см. по отношению к плоской поверхности она будет равна

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2.75.18}{8.31.10^7.300.1.10^{-5}} = 0.01.$$

Здесь $\gamma = 75$ дин/см.; $M = 18$; $R = 8.31.10^7$ эрг.; $T = 300$; $\rho = 1$ и $r = 10^{-5}$. Откуда

$$\frac{p_1}{p_2} = 1.01;$$

т.-е. p_1 больше p_2 всего на 1%.

Выведенная зависимость играет громадную роль в коллоидной химии и кроме того прекрасно объясняет целый ряд явлений, как то: перегонку малых капель к большим, явления переохлаждения пара и перегрева жидкостей, конденсацию пара на пылинках, влияние пузырьков воздуха на кипение жидкостей и др.

Если упругость пара аналогизировать со стремлением вещества переходить в раствор, то этой зависимостью может быть также объяснено и укрупнение мелких осадков при стоянии и кипячении, большая растворимость мелких частиц сравнительно с крупными, более высокая температура плавления последних и проч.

§ 197. Капиллярная активность.

Если мы к какой-либо жидкости будем прибавлять другой компонент, то ее поверхностное натяжение будет, вообще говоря, изменяться. Прибавление к воде электролитов обычно несколько повы-

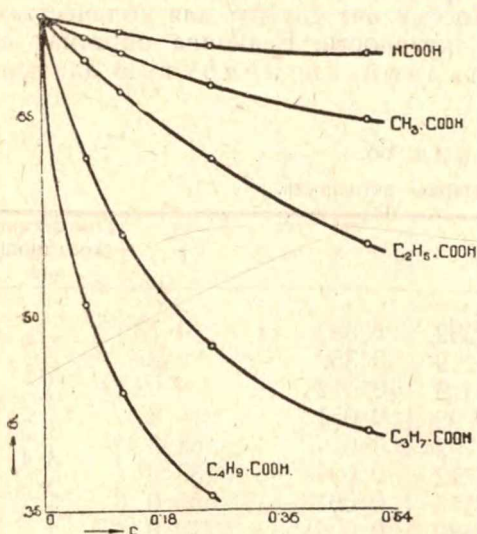
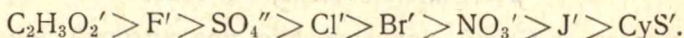
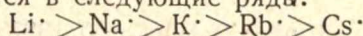
шает ее поверхностное натяжение, прибавление же органических веществ понижает и в большинстве случаев весьма сильно. Типичный ход кривой зависимости γ от состава в последнем случае изображен на прилагаемом чертеже

Чрезвычайно важным и характерным является быстрое падение кривой при прибавлении первых порций органического компонента.

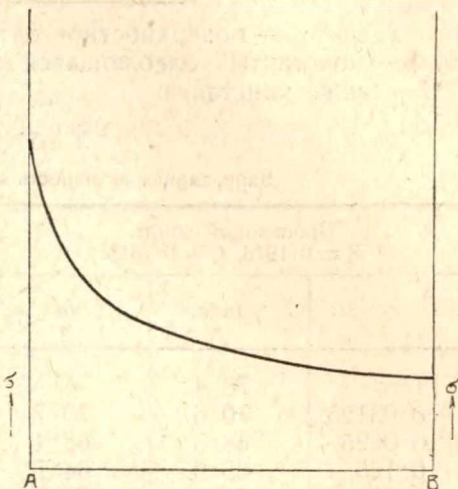
Повышение поверхностного натяжения с прибавкой наблюдается у водных растворов неорганических солей и у различных неводных растворов.

Системы, у которых γ увеличивается от прибавки, называются капиллярно-неактивными в силу малого изменения γ . Системы, дающие понижение γ , в большинстве случаев сильное, называются капиллярно-активными. Сюда относятся водные растворы органических веществ. Конечно, здесь есть и переходные стадии. Иногда капиллярно-активными и неактивными называют самые прибавки, что является, конечно, неправильным.

Влияние солей на γ в разбавленных растворах аддитивно и складывается из влияния отдельных ионов. Последние по силе своего влияния располагаются в следующие ряды:



Чертеж 236. Влияние гомологии на капиллярную активность.



Чертеж 235. Диаграмма поверхностного натяжения бинарной жидкой системы.

Такие ряды называются лиотропными рядами Хофмейстера. Они играют большую роль в химии, ибо ими характеризуются различные неосмотические свойства ионов. Так, напр., в тот же ряд располагаются ионы и по силе своего влияния на набухание коллоидных гелей. Лиотропные ряды имеют в своей основе, повидимому, различие в степени гидратации ионов.

Для капиллярно-активных систем соблюдается т. назыв. правило Траубе:

Гомологическая разница сильно и равномерно понижает поверхностное натяжение.

Количественно капиллярная активность характеризуется эмпирической формулой Шишковского (1908):

$$\Delta = \frac{\gamma_m - \gamma_L}{\gamma_m} = B \ln \left(\frac{c}{C} + 1 \right).$$

Здесь γ_m — поверхностное натяжение растворителя, γ_L — раствора. B — константа, колеблющаяся между 0.17 — 0.19. c — концентрация и C — также константа.

Таблица 67.

Капиллярная активность по формуле Шишковского.

Пропиловый спирт В = 0.1973; C = 0.1515.			Изомасляная кислота. В = 0.1784; C = 0.045.		
c	γ набл.	γ выч.	c	γ набл.	γ выч.
1/∞	73.4	—	1/∞	73.0	—
0.03125	70.6	70.7	0.0187	68.6	68.5
0.0625	68.5	68.4	0.0250	67.3	67.2
0.125	65.0	64.7	0.0500	63.3	63.3
0.250	59.3	59.3	0.100	57.7	57.8
0.500	51.9	52.3	0.250	48.3	48.5
1.000	43.5	44.0	0.500	40.7	40.6
			1.000	32.6	32.0

Если подобрать $c = C$, то

$$\Delta = B \ln 2 = 0.19 \ln 2 = 0.1387.$$

Т.е. константа C есть концентрация, при которой поверхностное натяжение изменяется на ~14%. Посему она служит для количественной характеристики капиллярной активности. Величина обратная ей называется удельной капиллярной активностью для данного растворимого вещества.

Таблица 68.

Удельная капиллярная активность.

ВЕЩЕСТВО	В	c	1/c	Гомологическое отношение
H.COON.	0.1252	1.38	0.73	3.9
CH ₃ .COON.	0.1252	0.352	2.84	3.1
C ₂ H ₅ .COON.	0.1319	0.112	8.93	2.2
C ₃ H ₇ .COON.	0.1792	0.051	19.6	3.5
C ₄ H ₉ .COON.	0.1792	0.0146	68.5	3.4
C ₅ H ₁₁ .COON.	0.1792	0.0043	233.0	2.5
C ₆ H ₁₃ .COON.	0.2575	0.0018	555.0	4.0
C ₇ H ₁₅ .COON.	0.3489	0.00045	2222.0	3.2
C ₈ H ₁₇ .COON.	0.2389	0.00014	7144.0	

Здесь в последнем столбце взяты отношения двух соседних удельных капиллярных активностей. Как видно из таблицы, это отношение является постоянной величиной, что собственно и будет количественной формой правила Траубе.

Гомологическое отношение удельных капиллярных активностей есть постоянная величина (около 3).

Правило Траубе соблюдается также и для спиртов и эстеров.

На удельную капиллярную активность изомерия не оказывает никакого влияния, в то время как введение двойной связи ее сильно повышает.

Адсорбция.

§ 198. Определение понятия.

Если мы возьмем раствор какого-либо капиллярно-активного вещества в воде и взболтаем его в склянке, то он даст довольно большую пену. Если снять теперь пену и произвести анализ, то окажется, что в пене концентрация растворенного вещества несколько выше, чем в оставшемся растворе. Т. о. вещество распределяется в растворе неравномерно—у поверхности его концентрация будет больше, чем внутри раствора. Такое явление трактуется с точки зрения второго закона термодинамики следующим образом.

Свободная энергия всякой системы всегда стремится к минимуму, ибо ее энтропия стремится к максимуму. Свободная поверхностная энергия γ до также стремится к минимуму, так что если мы будем увеличивать поверхность, то γ самопроизвольно будет стремиться уменьшиться, чтобы согласно принципу Ле-Шателье ослабить эффект увеличения поверхности на свободную энергию. Возникает самопроизвольный процесс уменьшения γ посредством повышения у поверхности концентрации капиллярно-активного вещества.

Такое накопление растворенного вещества у поверхности называется адсорбцией в узком смысле этого слова. В настоящее время это понятие несколько расширено и под адсорбцией вообще подразумевают накопление вещества у поверхности соприкосновения двух фаз. Это накопление в разных случаях обуславливается различными причинами, и посему адсорбцией мы называем по крайней мере три категории явлений: накопление растворенного вещества в силу термодинамических причин, в силу химической реакции, не идущей дальше поверхностного слоя, и в силу электростатического притяжения разнородно заряженных частиц. Играет роль также и остаточное сродство по поверхности твердого тела, удерживающее частицы, соприкасающиеся непосредственно с поверхностью. О теориях адсорбции см. монографию А. В. Раковского. (1912).

§ 199. Формула Гиббса.

Фундаментальной зависимостью, на которой покоится все учение об адсорбции, является формула Гиббса (1874).

В результате накопления вещества на элементе поверхности поверхностная энергия изменится на $\gamma d\sigma$. В то же время растворенное

вещество накапливаясь совершит осмотическую работу πdv . Так что все изменение свободной энергии будет

$$dF = \gamma do - \pi dv.$$

Знак минус взят потому, что осмотическая работа обратна уменьшению поверхностной энергии. Применим сюда теперь перекрестное правило из интегрального исчисления (т. наз. критерий Эйлера), гласящее, что если dz есть полный дифференциал, то для выражения

$$dz = Ndx + Mdy$$

можно написать

$$\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_y.$$

Так как dF есть полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_o = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial o}\right)_v.$$

Умножаем обе части на $\frac{\partial c}{\partial c}$:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_o \cdot \frac{\partial c}{\partial c} = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial o}\right)_v \cdot \frac{\partial c}{\partial c}.$$

Что перепишется так:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial v}\right)_o = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial o}\right)_v.$$

Пусть в растворе было n молей растворенного вещества и пусть наадсорбировалось a молей на единицу поверхности. Если поверхность o см.², то всего наадсорбировалось ao молей и осталось $n - ao$ молей. Тогда

$$c = \frac{n - ao}{v} \text{ молей в литре.}$$

Возьмем теперь частные производные

$$\left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_o = \frac{v \partial(n - ao) - (n - ao) \partial v}{v^2 \partial v} = -\frac{n - ao}{v^2}; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial o}\right)_v = -\frac{a}{v}.$$

Подставляя в предыдущее, получим:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_o \cdot -\frac{n - ao}{v^2} = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_v \cdot -\frac{a}{v}.$$

Сокращая по v и имея в виду, что второй сомножитель левой части есть c , получим

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_o c = \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_v a.$$

Так как $\pi = RTc$, то $\partial\pi = RT\partial c$. Откуда

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_0 = RTa, \text{ т.-е. } a = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_v.$$

Это и есть знаменитая формула Гиббса, согласно которой количество адсорбированного вещества будет тем больше, чем сильнее зависит γ от концентрации.

Эта адсорбция будет положительной, если прибавка понижает поверхностное натяжение, ибо тогда $\frac{\partial\gamma}{\partial c}$ отрицательно,

§ 200. Формула Фрейндлиха (Freundlich. 1906).

Для того, чтобы можно было вычислять по формуле Гиббса, необходимо знать изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации. Эту функцию мы не можем получить как раз для наиболее важного случая, именно для адсорбции по поверхности твердого вещества, ибо мы не умеем определять поверхностное натяжение твердого тела. В данной области приходится прибегать к эмпирическим формулам, из которых наиболее простой является формула Фрейндлиха.

Дифференцируем формулу Шишковского.

$$d \frac{\gamma_m - \gamma_L}{\gamma_m} = dB \ln\left(\frac{c}{C} + 1\right);$$

Так как γ_m и B постоянные величины, то

$$d(\gamma_m - \gamma_L) = \gamma_m B d \ln\left(\frac{c}{C} + 1\right).$$

Возьмем дифференциал логарифма:

$$d \ln\left(\frac{c}{C} + 1\right) = \frac{d\left(\frac{c}{C} + 1\right)}{\frac{c}{C} + 1} = \frac{\frac{dc}{C}}{\frac{c}{C} + 1} = \frac{dc}{c + C}.$$

Подставляя получим:

$$-d\gamma_L = \gamma_m B \frac{dc}{c + C};$$

Т.-е.

$$-\frac{d\gamma_L}{dc} = \gamma_m B \frac{1}{c + C}.$$

Подставим теперь полученный коэффициент в формулу Гиббса:

$$a = -\frac{c}{RT} \cdot -\gamma_m B \frac{1}{c + C}.$$

Пусть газ адсорбируется на твердое тело. Тогда заменим c на давление p :

$$a = \frac{\gamma_m B}{RT} \frac{p}{p + C}.$$

Обозначая постоянные величины через α , получим

$$a = \alpha \frac{p}{p + C}.$$

Если давление p мало, то в знаменателе им как слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$a = \alpha \frac{p}{C},$$

т.е. количество адсорбированного газа пропорционально давлению. Если же p велико, то можно пренебречь C и тогда

$$a = \alpha,$$

т.е. количество адсорбированного газа при высоких давлениях постоянно и не зависит от давления.

Формула Фрейндлиха построена аналогично этому уравнению и, следовательно, подобно этому уравнению имеет некоторое энергетическое обоснование. Так как она справедлива при постоянной температуре, то ее называют изотермой адсорбции.

$$a = \alpha p^{1/n}.$$

Здесь a — количество адсорбированного газа в см.³ при NТр на 1 гр. адсорбера, p — давление в см. ртутного столба.

Если $p = 1$, то $a = \alpha$, т.е. α есть число см.³ адсорбированного газа при давлении в 1 см. Нг.

$1/n$ есть постоянная величина, принимающая значения от 0,2 до 1 в зависимости от температуры и природы участвующих веществ. Она получается следующим образом. Если прологарифмировать формулу Фрейндлиха, то получим

$$\lg a = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg p.$$

Это уравнение прямой, при чем $1/n$ есть тангенс угла наклона. Тогда константу α вычисляют подставляя значения $1/n$, полученные графическим путем. (См. черт. 237 и 238).

Таблица 69.

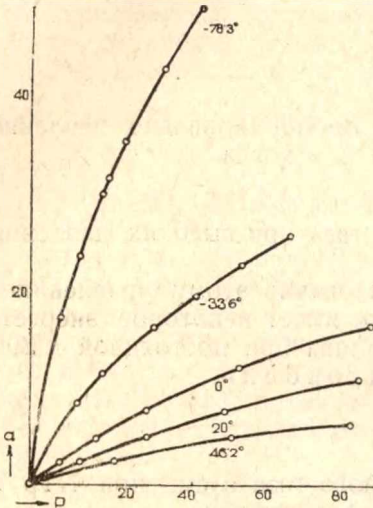
Адсорбция аргона углем при -78°

$$\alpha = 3.698 \cdot 10^{-2} = 0.003698$$

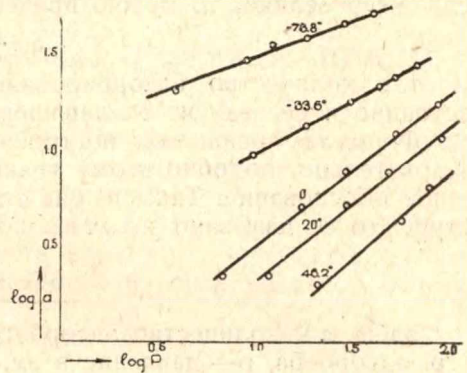
p	a набл.	a выч.
5.42	9.9	10.2
9.84	15.4	14.7
12.9	18.6	17.3
21.8	24.0	23.7
29.5	28.8	28.4
56.4	39.4	41.9
75.8	46.9	50.1

§ 201. Теория Ленгмюра (Langmuir. 1918).

При расчете адсорбции на пористый адсорбер мы сталкиваемся с одновременным влиянием двух факторов—природы адсорбера и величины его поверхности. Последнее обстоятельство мы никак не можем усчитать, ибо поверхность пористого вещества невозможно точно измерить. Ленгмюр построил теорию адсорбции газа на поверхность грани кристалла, исходя из кинетических представлений.



Чертеж 237. Изотермы адсорбции окиси углерода углем.



Чертеж 238. Изотермы адсорбции окиси углерода углем в логарифмической сетке.

Мы дадим здесь теорию Ленгмюра в крайне упрощенной форме, ибо в оригинале она очень сложна и для химика мало доступна.

Согласно этой теории, адсорбция представляет из себя динамическое равновесие. Частицы газа ударяют о поверхность кристалла и часть из них удерживается остаточными валентностями. Здесь они находятся до тех пор, покуда не будут выбиты другими, или же не улетят под влиянием каких-либо других причин.

Пункты поверхности кристалла с остаточными валентностями называются „элементарными областями“. Пребывание атома в адсорбированном состоянии определяется его „средней продолжительностью жизни“ на поверхности. Слой адсорбированного газа считается в одну молекулу. Когда молекула отрывается от поверхности, то происходит ее „испарение“.

Пусть ϑ — часть поверхности, занятая еще до начала адсорбции, μ — число молекул, ударяющих о поверхность и α — число пристающих. Тогда скорость адсорбции будет пропорциональна свободной поверхности $1 - \vartheta$, числу ударяющих молекул μ и числу пристающих α , т.-е.

$$\alpha\mu(1 - \vartheta).$$

С другой стороны, если ν будет скорость испарения на вполне покрытой поверхности и если покрыта ϑ , то скорость испарения равна $\nu\vartheta$.

Так как здесь имеется динамическое равновесие, то скорость адсорбции равна скорости испарения

$$\nu\vartheta = \alpha\mu(1 - \vartheta).$$

Определяем отсюда ϑ :

$$v\vartheta = \alpha\mu - \alpha\mu\vartheta; \quad v\vartheta + \alpha\mu\vartheta = \alpha\mu.$$

$$\vartheta = \frac{\alpha\mu}{v + \alpha\mu}.$$

Средняя продолжительность жизни будет равна отношению числа приставших ко всей скорости испарения

$$\gamma = \frac{\alpha}{v} = \text{const.}$$

Тогда

$$\vartheta = \frac{\gamma\mu}{1 + \gamma\mu}.$$

Если число участков на единицу поверхности равно N_0 , то всего сидит $N_0\vartheta$ атомов или $\frac{N_0\vartheta}{N} = M$ молей. Подставляя сюда ϑ получим

$$M = \frac{N_0}{N} \frac{\gamma\mu}{1 + \gamma\mu}.$$

Введем теперь окончательные обозначения. Здесь $\frac{N_0}{N} = \text{const.} = a$; $\gamma = \text{const.} = b$ и μ — есть давление p . Тогда число адсорбированных молей

$$X = \frac{abp}{1 + bp}.$$

Таблица 70.

Адсорбция азота на слюде.

Р дин/см. ²	V набл.	V _L	V _F
34·0	33·0	32·8	36·8
23·8	30·0	30·7	31·6
17·3	28·2	28·4	27·3
13·0	25·5	26·0	24·2
9·5	23·9	23·2	21·2
7·4	21·6	20·8	19·1
6·1	19·0	19·0	17·7
5·0	17·0	17·0	16·3
4·0	15·1	15·0	14·9
3·4	13·4	13·5	13·9
2·8	12·0	11·8	12·9

Здесь второй столбец дает количество адсорбированного газа в см.³ при 20°C и 760 мм. Третий—дает объем, вычисленный по формуле Лэнгмюра ($a = 0·156$, $b = 38·9$) и четвертый—по формуле Фрейндлиха ($\alpha = 8·4$, $1/n = 0·417$).

Как видно из таблицы цифры Лэнгмюра ближе к экспериментально найденным, чем Фрейндлиха.

§ 202. Изотерма для растворов.

Формула Фрейндлиха подходит также достаточно удовлетворительно и для адсорбции растворенного вещества из раствора

$$a = \alpha c^{1/n}.$$

Здесь a — миллимоли на 1 гр. адсорбента, c — моли в литре после наступления равновесия.

Таблица 71.

Изотерма адсорбции для растворов.

Ацетон из воды на уголь $\alpha = 5.12, 1/n = 0.52$			Бром из воды на уголь $\alpha = 23.12, 1/n = 0.340$		
c	a набл.	a выч.	c	a набл.	a выч.
0.00234	0.208	0.219	0.00092	2.07	2.19
0.01465	0.618	0.569	0.00259	3.10	3.01
0.04103	1.075	1.03	0.00669	4.27	4.15
0.08862	1.50	1.45	0.01708	5.44	5.73
0.17759	2.08	2.08	0.02975	6.80	6.87
0.26897	2.88	2.59			

Таблица 72.

Адсорбционный показатель $1/n$.

АДСОРБЕНТ	РАСТВОРИТЕЛЬ	АДСОРБЕР	$1/n$
НСООН	H ₂ O	Кровяной уголь	0.451
CH ₃ COOH	"	"	0.425
C ₂ H ₅ .COOH	"	"	0.394
C ₃ H ₇ .COOH	"	"	0.301
CH ₂ Cl.COOH	"	"	0.363
(CH ₂ .COOH) ₂	"	"	0.243
C ₆ H ₅ .COOH	"	"	0.338
C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	"	"	0.240
Cl ₂	"	"	0.297
Br ₂	"	"	0.340
C ₆ H ₅ NH.CS.NH ₂	"	"	0.245
(CH ₃) ₂ CO	"	"	0.520
C ₆ H ₁₂ O ₆	"	"	0.474
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	"	"	0.539
<i>i</i> -C ₄ H ₉ .OH	"	"	0.555
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ .OH	"	"	0.263
CH ₃ .COOH	C ₆ H ₆	"	0.419
C ₆ H ₅ COOH	"	"	0.416
"	(C ₂ H ₅) ₂ O	"	0.455
Br ₂	"	"	0.263
"	H ₂ SO ₄	"	0.351
J ₂	C ₂ H ₅ OH	"	0.324
"	CHCl ₃	"	0.336
"	C ₆ H ₆	"	0.311
C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	H ₂ O	Шелк	0.347
"	C ₂ H ₅ OH	"	0.363

Согласно формуле Фрейндлиха, чем больше концентрация, тем больше адсорбция. Однако во многих случаях достигается вполне определенный максимум адсорбции, на который повышение концентрации не оказывает влияния. Этот максимум, очевидно, соответствует насыщению поверхности адсорбера адсорбентом.

Таблица 73.

Максимум адсорбции уксусной кислоты на уголь.

с	а
0.00884	0.005213
0.3217	0.01006
0.0372	0.01259
0.2116	0.03224
1.161	0.05879
3.759	0.07952
4.752	0.08105
5.602	0.08284
9.175	0.09010
12.65	0.09526
16.60	0.09049
25.73	0.08819
29.38	0.09019
30.60	0.09039

Чуждое формуле Фрейндлиха состояние насыщения учтено в изотерме Шмидта (1911), более точно т. о. отвечающей реальным явлениям.

$$\left(\frac{a-x}{v} \right) S = K e^{\frac{A(S-x)}{S} x}.$$

Здесь a — количество вещества до адсорбции, x — количество адсорбированного вещества, S — количество вещества, насыщающего 1 гр. адсорбера, K и A — константы и v — об'ем.

Так что $\frac{a-x}{v}$ есть концентрация.

§ 203. Отрицательная адсорбция.

Под отрицательной адсорбцией подразумеваются два различных явления. Согласно формуле Гиббса, капиллярно-активное вещество должно накапливаться у поверхности раздела двух фаз. Если же это вещество капиллярно неактивно, напр. соль, то, наоборот, поверхность должна им обеднеть. Это одна категория явлений, называемая отрицательной адсорбцией.

К другой категории относится адсорбция растворителя из весьма концентрированных растворов, в результате которой концентрация растворенного вещества становится выше, чем до адсорбции. Собственно говоря, адсорбер адсорбирует из раствора всегда

не только растворенное вещество, но также и растворитель, но только эта адсорбция начинает быть заметной лишь в концентрированных растворах.

Пусть имеем g гр. раствора. Если до адсорбции в каждом грамме раствора было v_0 гр. вещества, то всего было gv_0 гр. Тогда растворителя в системе

$$g - gv_0 = g(1 - v_0) \text{ гр.}$$

После адсорбции на 1 гр. раствора будет v гр. вещества и $1 - v$ гр. растворителя. Если поделим число граммов растворителя в 1 гр. раствора после адсорбции, то получим число граммов раствора после адсорбции

$$\frac{g(1 - v_0)}{1 - v}.$$

И так как здесь на 1 гр. имеется v гр. вещества, то всего вещества будет

$$\frac{g(1 - v_0)}{1 - v} v \text{ гр.}$$

Вычитая количество вещества после адсорбции из количества до адсорбции, получим количество адсорбированного вещества

$$gv_0 - \frac{g(1 - v_0)}{1 - v} v = g \frac{v_0 - v}{1 - v} = x' \text{ гр.}$$

Это будет кажущаяся адсорбция, ибо адсорбция растворителя здесь не принималась во внимание

Если вещество и растворитель адсорбированы одинаково, то

$$v_0 = v \text{ и } x' = 0.$$

Если $v_0 > v$, то $x' > 0$. Это положительная адсорбция.

Если $v_0 < v$, то $x' < 0$. Это отрицательная адсорбция.

Таблица 74.

Отрицательная адсорбция.

$\text{CH}_3\text{.COOH}$ из $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_3$ на уголь.

v	x'
0.00084	+0.0133
0.00309	+0.0206
0.00648	+0.0302
0.01546	+0.0446
0.03680	+0.0644
0.09090	+0.0990
0.1808	+0.132
0.3962	-0.0373
0.5802	-0.124
0.6838	-0.157
0.8538	-0.433

§ 204. Влияние природы ингредиентов.

1. Адсорбер. Выяснение влияния природы адсорбера на величину адсорбции наталкивается на значительные трудности в силу влияния как величины, так и состояния его поверхности. Установлено, что аморфные вещества адсорбируют вообще лучше, чем кристаллические. Из аморфных адсорберов самым сильным является уголь.

Довольно трудно указать такой углерод-содержащий материал, из которого не готовился бы активный уголь. Здесь применяются:

1) растительные продукты: древесина, плоды, особенно погнившие, жмых, косточки плодов, скорлупа орехов, листья, опилки, отруби, древесная мука, солома, торф и проч.;

2) животные материалы: кости, мясо, кровь, кожа, рога, копыта, мех, волосы, экскременты, целые рыбы и др.;

3) различные органические вещества: сахар, скипидар, бензол, ацетилен, окись углерода, стеарин—для активных саж, целлюлоза и ее производные, бумага, бакелиты, смолы и др.;

4) различные углеродистые отбросы: фильтпрессная грязь, старая обувь, старые галоши, автомобильные шины, гнилой картофель и проч.

Для получения активного угля эти материалы подвергаются разложению при высокой температуре как таковые или с различными активизирующими прибавками. Разложение идет в две фазы—при нагревании до 200—300° материал разлагается, при чем на выделяющемся углероде адсорбируются высокомолекулярные органические соединения, в силу чего уголь получается неактивным. Это—обычный уголь общежития, называемый в технике „первичным углем“.

Во второй фазе, повышая температуру, стремятся освободить поверхность угля от смолистых веществ. Здесь главную роль играет обработка различными веществами или предварительная—самого материала (пропитка), или непосредственно во время активирования. Для пропитки берут самые разнообразные вещества: H_2SO_4 , SO_2 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SiO_3 , силикаты, $ZnCl_2$, едкие щелочи, CaO , перекиси, персоли, различные карбонаты, сульфаты, сульфиты, сульфиды, нитраты, нитриты, манганаты, хроматы, гидроокиси, ацетаты, оксалаты, цитраты, аммонийные соли и проч.

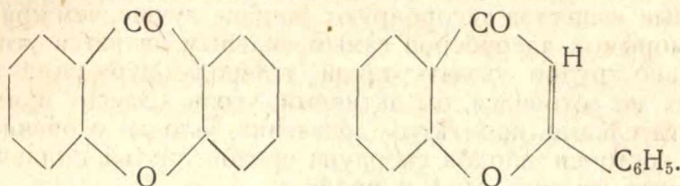
Кроме того применяют обработку газами, особенно CO_2 и перегретым водяным паром, CO , O_2 , NH_3 , H_2 и др. Все эти пропитки имеют целью разрушение наадсорбированных пассиваторов, быстрое удаление продуктов разложения выделяющимися газами (напр. у $MgCO_3$) и увеличение поверхности угля, ибо остаток пропитки потом экстрагируется из угля кислотами. Нагревание в этой фазе ведут при 600—900°, ибо при более высокой температуре пассиваторы разлагаются, давая стойкую пленку неактивного угля.

В некоторых случаях смолистые примеси экстрагируют из первичного угля самыми разнообразными органическими растворителями—особенно гидрированными нафталинами.

Активированный этими методами уголь нагревается до 200—300° для удаления влаги и побочных продуктов и охлаждается в вакууме. В зависимости от метода приготовления активные угли носят различные фабричные названия: дорзит, карбонит, норит, карбораффин, эпонит, сорбоид, санасорбен, карбокс, дарко, карбовент и мн. др.

Рядом с углем по адсорбционной способности стоит гель кремнекислоты. Все другие материалы адсорбируют значительно слабее.

Влияние природы адсорбера подверглось систематической обработке со стороны Баргера (1906) и его школы. Они исследовали адсорбцию иода производными ксантона и флавона



При этом выяснилось, что адсорбция идет только на свежесаж-денные аморфные вещества, ибо по мере их кристаллизации иод выделяется в свободном виде, при чем исчезает характерная голубая окраска адсорбционного комплекса.

Что касается влияния различных радикалов, то наличие сопряженных двойных связей и ароматических радикалов заметно повышает как способность адсорбировать, так и адсорбироваться вероятно в силу повышения капиллярной активности и понижения растворимости.

2. Растворитель. Влияние на адсорбцию природы растворителя всецело определяется формулой Гиббса.

Чем сильнее изменяется γ с концентрацией, тем лучше идет адсорбция из данного растворителя.

Вода обладает наибольшим поверхностным натяжением как по отношению к газам, так и к жидкостям. По аналогии надо полагать, что у нее будет наибольшее γ и по отношению к твердым веществам. Посему из воды всегда наблюдается наивысшая адсорбция.

Таблица 75.
Растворитель и адсорбция на уголь.

Растворитель	Адсорбент	α
H ₂ O	C ₆ H ₅ ·COOH	3·27
C ₆ H ₆	"	0·54
(C ₂ H ₅) ₂ O	"	0·30
(CH ₃) ₂ CO	"	0·3
H ₂ O	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	1·31
C ₂ H ₅ OH	"	0·767
C ₆ H ₆	"	0·486
H ₂ O	Br ₂	4·73
H ₂ SO ₄	"	2·48
(C ₂ H ₅) ₂ O	"	1·36

Эта законность используется в технике напр. при сведении краски с волокна для анализа, ибо худшая адсорбция дает возможность отмыть адсорбируемое вещество.

3. Адсорбент. Наиболее важным фактором здесь является растворимость и сжижаемость.

Чем лучше растворяется вещество и труднее сжимается, тем хуже адсорбируется.

Влияет также и величина поверхностного натяжения—чем меньше γ , тем сильнее адсорбент понижает γ смеси и тем лучше адсорбируется по Гиббсу.

Что касается химической природы в узком смысле слова, то здесь трудно наметить определенную законность, ибо некоторые вещества не влияют на γ , напр. бензойная, янтарная кислота, различные углеводы и др., но в то же время хорошо адсорбируются. Установление здесь какой-либо законности есть дело будущего, ибо сейчас имеется громадное количество всяких неожиданностей и резких колебаний.

§ 205. Адсорбция из смеси.

Из смеси адсорбируются обычно оба ингредиента, при чем на адсорбере образуется подвижное равновесие. Если к системе, находящейся в равновесии, прибавить новый ингредиент, то он до известной степени вытесняет вещество адсорбированное раньше, при чем образующееся равновесие не зависит от порядка прибавления ингредиентов. Если оба ингредиента капиллярно-активны, то более сильной вытесняющей способностью обладает тот, кто лучше адсорбируется.

Таблица 76.

Вытесняющая адсорбция глюкозы уретанами с угля.

Уретан	с глюкозы		а глюкозы	с уретана		а уретана
	до	после		до	после	
—	0·050	0·029	0·51	—	—	—
Метил уретан . . .	0·050	0·037	0·32	0·072	0·031	1·0
Этил-уретан . . .	0·050	0·040	0·25	0·074	0·021	1·3
Пропил-уретан. . .	0·050	0·046	0·10	0·070	0·009	1·5
Изобутил-уретан. .	0·050	0·049	0·03	0·070	0·004	1·6

Общая адсорбция в смеси, т.е. количество всего адсорбирующегося в молях часто бывает таково, как если бы в системе был один ингредиент наиболее сильно адсорбирующий. Т.е. здесь иногда имеется так сказать „равнение по лучшему“.

§ 206. Адсорбция электролитов.

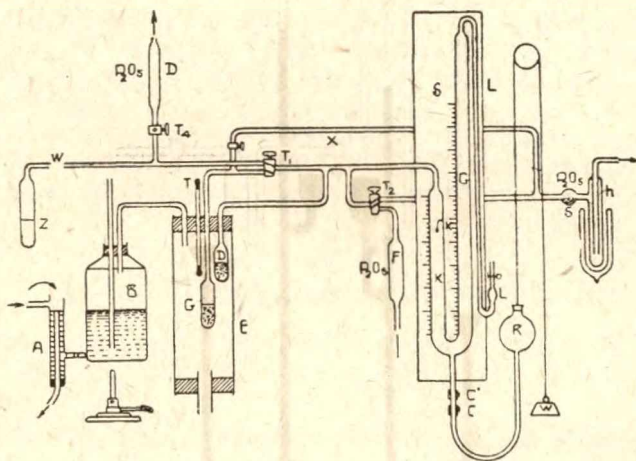
Электролиты во многих отношениях адсорбируются аналогично неэлектролитам, ибо здесь также приложима формула Фрейндлиха лишь с меньшим адсорбционным показателем. Общее количество на-адсорбировавшегося вещества здесь меньше, чем у неэлектролитов в силу малого влияния электролитов на γ .

ируют час. при 138° . Эта операция, повидимому, удаляет с адсорбера поверхностную пленку воды, мешающую репродуцируемости экспериментов.

Исследуемый газ вводится в А, при чем отмечают температуру и давление. Отбирают от него порцию в Е и F, при чем количество взятого газа вычисляют из уменьшения давления в А. Измеряют теперь давление в Е и F по манометру S' несколько раз с промежутками и вычисляют количество адсорбированного газа по разнице давлений.

Адсорбция оканчивается в 12—24 часа (иногда до 4-х дней), после чего вводят новые порции газа и делают измерения 5—10 раз, при чем давление от 1 см. доходит до атмосферного.

Адсорбцию как перманентных газов, так и паров измеряет Хувер (G. Hoover. 1927).



Чертеж 241. Установка Хувера.

Сосуд G (~ 25 см.³) заключает адсорбер и D—адсорбент. Оба сосуда и все соединяющие трубки тщательно калиброваны. Объем газа в сосуде G с адсорбером определяется эвакуацией, запаиванием и наполнением за сим бензолом.

Давление (0.1 мм.) измеряется манометром, в левой трубке которого впаян указатель К. К нему точно подводится уровень ртути сосудом R и микрометрическими винтами C' и C''. Капилляр L справа позволяет создать в правой трубке торричелиеву пустоту.

Через кран T₂ в систему дается высокий вакуум. Трубки S, F и D' наполнены P₂O₅ для сушки, трубка h погружается в жидкий воздух. Сосуды G и D находятся в простом термостате E с ртутным термометром. Газы подаются через трубку W из соответствующих приборов, пары через нее же—припаиванием сосуда с жидкостью Z. Кран T₄ служит для эвакуации трубки W.

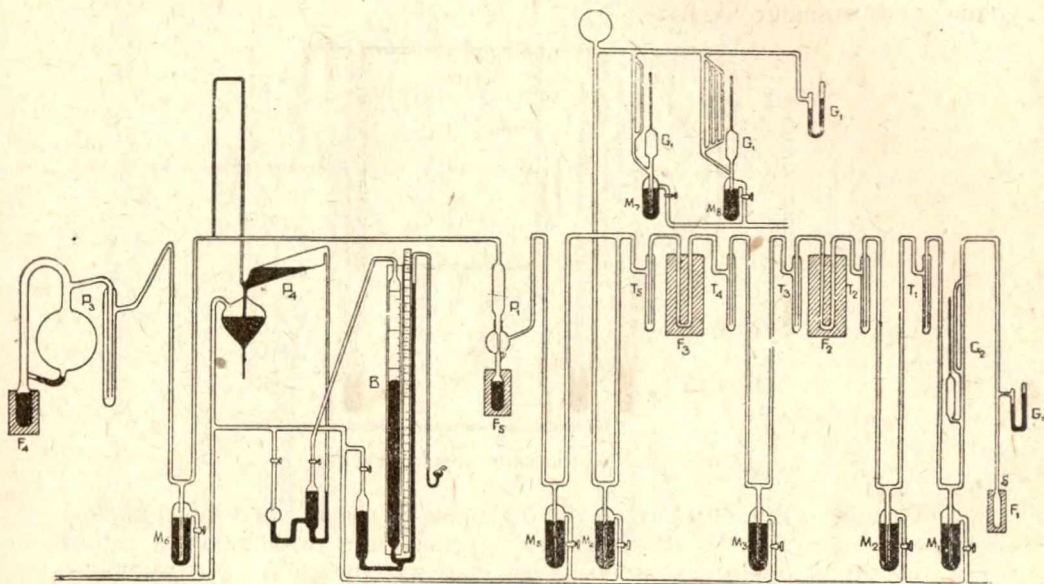
Здесь промерялась адсорбция H₂, N₂, C₂H₄ и спирта окисью тория.

Сосуд G наполняется навеской адсорбера, предварительно прогретой в вакууме при 300° , после чего оба сосуда G и D нагреваются в электрической печи под высоким вакуумом до 0.001 мм. при 325° . По охлаждению вводят через W в D порцию газа, устанавливают ртуть в манометре на указатель К и делают отсчет. Соединяют теперь кра-

ном T_1 сосуда G и D и поддерживают ртуть около указателя. Равновесие устанавливается через 10—50 мин. Делают отсчет и вводят новую порцию газа.

При работах с углем того или иного происхождения и обработки необходимо принимать во внимание содержание газов в данном образце и его пористость. Как выяснили исследования Лоури (H. Lowry, 1924), уголь всегда содержит водород и другие газы, при чем количество водорода находится в определенном соотношении с другими свойствами угля.

Содержание различных газов в угле определяется на следующей установке.



Чертеж 242. Установка Лоури.

Образец испытуемого угля помещается в трубке S. В установке находятся восемь ртутных кранов M, шесть трубок T в жидком воздухе, три Мак-Леода, два манометра и две трубки F в электрических печах при 320° , наполненных Si и SiO. Высокий вакуум подается в систему ртутными насосами P_1 и P_3 . Насос P_4 служит для передвижения газа внутри системы. Объем измеряется бюреткой B.

После загрузки 5—7 гр. угля сосуд S промывается чистым N_2 , получаемым из $NaNO_2 + NH_4Cl$ и высушенным над P_2O_5 , при чем отмечается давление и температура. Трубку присоединяют затем к установке и все эвакуируют до 10^{-5} мм. Нагревают печи до 320° и закрывают кран M_6 . Помещают трубки T в жидкий воздух и открывают кран у трубки с углем, при чем постепенно поднимают температуру печи F_1 , в которой находится трубка, до 360° .

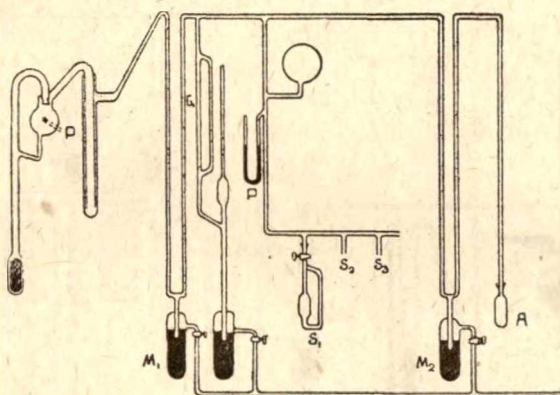
Вся CO_2 и H_2O угля вымерзают в трубке T_1 , кислород поглощается в следующей трубке с Si в печи F_2 , при чем образовавшаяся SiO частью восстанавливается водородом и окисью углерода, переходящими в H_2O и CO_2 . CO_2 и H_2O вымерзают в трубках T_2 и T_3 . Остаток CO и H_2 окисляется окисью меди в следующей печи F_3 и

вымерзает в виде CO_2 и H_2O в трубках T_4 и T_5 . Остаются азот и CH_4 , которые собираются в бюретке В и там измеряются.

По достижении снова давления $< 10^{-5}$ мм. краны M_1 , M_2 , M_3 и M_5 закрываются, в силу чего замерзшие в T_4 и T_5 CO_2 и H_2O изолируются. Теперь удаляют жидкий воздух и подвергают CO_2 и H_2O фракционированной перегонке, пользуясь холодильной смесью из твердой CO_2 .

Так как объемы всех частей хорошо известны, то из давления легко вычислить количества CO_2 и H_2O . Из объема N_2 в бюретке вычитается объем азота, наполнявший сосуд с углем до эксперимента.

Пористость образца угля определяется по количеству водяного пара, пропитавшего уголь.



Чертеж 243. Определение пористости угля.

Образцы угля помещаются в трубках S , после чего система эвакуируется при 250° до 10^{-5} мм. По охлаждении помещают в термостат при 20° и открывая краны дают пар из трубки A . По уменьшению давления судят о количестве пара, адсорбирующегося углем. Экстраполируют к состоянию насыщения и отсюда получают количество воды нацело заполняющей поры. Диаметр пор различных образцов вычисляется в $(30-60)10^{-8}$ см. Общая поверхность—от 2—15 м.² на грамм.

На установке Кулиджа (А. Coolidge. 1924) измеряется адсорбция углем различных паров (чертеж 244).

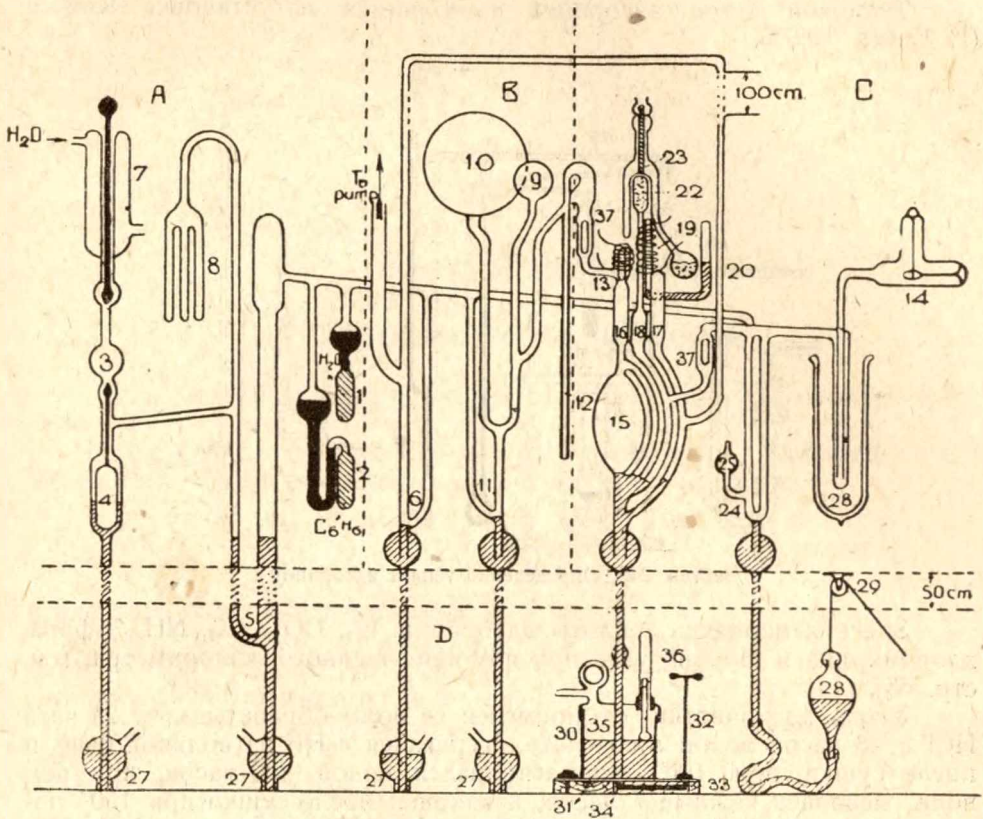
Прибор состоит из трех частей: A для введения паров, B для измерения количества паров и C для измерения давления.

Часть A . Вода, подаваемая в прибор, находится в сосуде 1 под ртутью, наполняющей верхний шарик. Если охлаждать дно сосуда, то вода мерзнет, и тогда часть ее поднимается над ртутью. Бензол подается нагреванием из сосуда 2, где он находится также под ртутью.

Другие жидкости подаются через краны 4 и 7, при чем 4 работает благодаря поплавку в ртути, 7-ой же—от руки. Его открывают и вводят жидкость в шарик 3. Здесь ее кипятят для удаления воздуха, при чем пар конденсируется в холодильнике вокруг 7. Отпайвают кран 7 по капилляру и, закрыв кран 5, отпускают 4—тогда пар поступает в систему.

Сосуд 8 держат в воде, помещенной в пористом глиняном сосуде, в силу чего его температура всегда несколько ниже системы.

Это позволяет избежать конденсации пара от расширения при впуске его в систему через кран 5.



Чертеж 244. Установка Кулиджа.

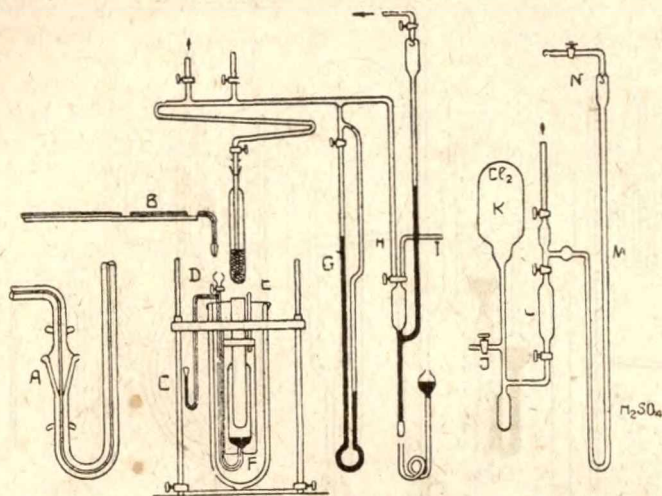
Часть В. Количество поступившего пара измеряется калиброванными сосудами 9 и 10, при чем отмечают давление и температуру бани, в которой они находятся. Вода конденсируется в бюретке 12, где и измеряется.

Часть С. Малые давления (до 0.05 мм) измеряются манометром 14 с кварцевой нитью, до 1 мм.—Мак-Леодом 15. Здесь пар сжимается в калиброванную трубку 16, запертую электромагнитным краном 13. Одновременно Мак-Леод служит и насосом, подающим пар в измерительные сосуды через 13.

Давление до 100 мм. измеряется трубкой 17, при чем пар сжимается в капилляр 19, подогреваемый во избежание конденсации. Сравнивают уровни в трубке 20 и 19, которая получает ртуть из 17 обратным сифоном.

Уголь помещается в 22, окруженной муфтой с постоянной температурой и отделенной от системы пробкой из стеклянной ваты. Для высоких температур берут фарфоровые трубки с платиновой прокладкой внутри. Мак-Леод 24 является вспомогательным манометром, дающим гарантию чистоты пара—при конденсации последний должен

нацело заполнять капилляр. Холодильная смесь в 28 защищает манометр от ртутных паров. Приборы 30—36 подают ртуть в Мак-Леод. Тепловой эффект адсорбции промеряется на установке Кийеса (F. Keyes. 1927).



Чертеж 245. Определение теплот адсорбции

Здесь измерялись теплоты адсорбции O_2 , CO_2 , Cl_2 , NH_3 , эфира, хлорпикрина и H_2O на угле при помощи ледяного калориметра (см. стр. 65).

Уголь для очистки от примесей и золы обрабатывался 24 часа HCl и 48 часов водой в сокслете, нагревался с HF на водяной бане и после сушки при 100° экстрагировался водой 400 часов, при чем вода менялась каждые 7 часов, и наконец после сушки при 150° помещался в адсорбционную кварцевую трубку. Здесь он после тщательной эвакуации подвергался нагреванию до 1000° для удаления адсорбированных газов и наконец после введения в калориметр к нему подводился адсорбируемый газ.

Последний отмерялся калиброванным сосудом Н, при чем манометр Г давал давление после адсорбции. Жидкости подводятся испарением из калиброванных капилляров, газы—из соответственных газометров. Хлор подводился из сосуда К с манометром М с H_2SO_4 . Здесь хлор тщательно очищался от растворенных газов многократным вымораживанием в нижний сосуд и эвакуацией, и подавался порциями из сосудов L.

Электрохимия.

§ 208. Основные определения.

Прохождение электрического тока через цепь управляется законом Ома:

Сила тока прямо пропорциональна напряжению и обратно пропорциональна сопротивлению.

$$J = \frac{E}{W}.$$

Сила тока измеряется амперами.

Ампер есть сила тока, выделяющего в одну секунду 0,0011180 гр. Ag.

Сопротивление измеряется омами.

Ом есть сопротивление столба ртути длиной 106,3 см. и в 1 мм. сечения при 0°C.

Напряжение измеряется вольтами.

Вольт есть напряжение в цепи, где сила тока равна одному амперу и сопротивление одному ому. Т.-е.

$$\text{Ампер} = \frac{\text{Вольт}}{\text{Ом}}.$$

Количество электричества измеряется кулонами.

Кулон есть количество электричества, протекающее в одну секунду через поперечное сечение проводника при силе тока в 1 ампер.

Электрическая энергия измеряется джоулями.

Джоуль есть количество энергии перехода одного кулона из одной точки в другую при разности потенциалов этих точек в один вольт.

$$1 \text{ джоуль} = 1 \text{ в.} \times 1 \text{ к.} = 10^7 \text{ эргов.}$$

Плотностью тока наз. число ампер на см.² поверхности электрода.

Задачи:

1. Двенадцать гальванических элементов, каждый с внутренним сопротивлением в 0,4 ома, соединены по три параллельно и за сим четыре получившихся серии—последовательно. От этой батареи

через проволоку с сопротивлением в 5 ом идет ток силой в 0,8 ампер. Какова электродвижущая сила каждого элемента?

Реш. Общее напряжение батареи складывается из напряжений четырех серий, ибо параллельное соединение не меняет напряжения. Оно будет равно $4E$, если E —напряжение одного элемента. Внутреннее сопротивление уменьшается при параллельном соединении и увеличивается при последовательном. Все сопротивление есть сумма внутреннего и внешнего. Тогда

$$0,8 = \frac{4E}{\frac{0,4 \cdot 4}{3} + 5}; \text{ Откуда } E = 1,107 \text{ вольт.}$$

2. При коротком замыкании элемента Бунзена через цепь идет ток силой 3,4 ампера, при включении же сопротивления в 0,5 ом сила тока понижается до 1,7 ампер. Какова электродвижущая сила и внутреннее сопротивление элемента?

Реш.: $3,4 = \frac{E}{W} \text{ и } 1,7 = \frac{E}{W + 0,5}.$

Решая два уравнения с двумя неизвестными, получим:

$$E = 1,7 \text{ вольт; } W = 0,5 \text{ ом.}$$

3. Электродвижущая сила элемента Даниэля 1,1 вольт. Имеется сопротивление в 0,5 ом. Сколько нужно прибавить сопротивления, чтобы был ток силой 1 ампер?

Реш.: $1 = \frac{1,1}{x + 0,5}. \text{ Откуда } x = 0,6 \text{ ом.}$

§ 209. Законы Фарадея (1834).

Напомним, что эквивалентный вес или просто эквивалент есть атомный или молекулярный вес делить на валентность. Первый—для элементов, второй—для соединений. Понятие эквивалента относится как к элементам и их соединениям, так и к радикалам и ионам. Граммэквивалент есть столько граммов, сколько единиц в эквиваленте.

1-й закон. Количество вещества, отложившегося на электроде, пропорционально количеству протекшего электричества.

2-й закон. Количества отложившихся веществ при одинаковых условиях пропорциональны эквивалентным весам.

Чтобы выделить граммэквивалент любого вещества, необходимо пропустить одно и то же количество электричества: 96500 кулонов (точно 96494).

Электрохимическим эквивалентом наз. количество вещества, отложившееся при прохождении через электролит одного кулона.

Выше было указано, что основной единицей для сравнения служит электрохимический эквивалент серебра, равный 0,0011180 гр.

Задачи:

1. Ток силой в 2 ампера идет в течение часа через водный раствор CuCl_2 . Сколько меди отложится на катоде?

Реш.: 2 ампер-часа дадут $2.60.60 = 7200$ кулонов.

$$\text{Меди отложится } \frac{7200}{96500} = 0,0746 \text{ эквив.}$$

$$\text{Один эквивалент меди весит } \frac{63,5}{2} = 31,7 \text{ гр.}$$

$$\text{Меди отложится } 31,7 \cdot 0,0746 = \underline{2,37 \text{ гр.}}$$

2. Ток идет через ряд водных растворов: AgNO_3 , FeCl_3 и H_2SO_4 . Если серебра отложилось 0,1 гр., то сколько выделилось железа и водорода, и сколько кулонов протекло через цепь?

$$\text{Реш.: Кулонов протекло } \frac{0,1 \cdot 96500}{107,8} = \underline{89,5 \text{ кул.}}$$

$$\text{Отложилось железа } \frac{89,5 \cdot 56}{96500 \cdot 3} = \underline{0,01725 \text{ гр.}}$$

$$\text{Выделилось водорода } \frac{89,5 \cdot 1}{96500} = \underline{0,000935 \text{ гр.}}$$

3. Какой силы потребуется ток, чтобы отложить 10 гр. Ag в течение часа? В течение 135 минут?

$$\text{Реш.: Потребуется } \frac{10}{107,8} \cdot 96500 = 8950 \text{ кулонов.}$$

$$\text{Сила тока: } \frac{8950}{60 \cdot 60} = \underline{2,48 \text{ ампер.}}$$

$$\text{И в течение 135 минут } \frac{8950}{135 \cdot 60} = \underline{1,15 \text{ ампер.}}$$

4. Ток силой 0,2 ампера идет 50 минут через H_2SO_4 . Каков объем выделившихся H_2 и O_2 при 27° и 1 атм.?

$$\text{Реш.: Водорода выделится } \frac{0,2 \cdot 50 \cdot 60}{96500} \cdot 1 = \frac{6}{965} \text{ гр.}$$

$$\text{Его объем } \frac{22 \cdot 4 \cdot 300}{273} \cdot \frac{6}{965} = \underline{0,0765 \text{ литров.}}$$

$$\text{Объем кислорода } = \frac{22 \cdot 4 \cdot 300 \cdot 0,2 \cdot 50 \cdot 60}{273 \cdot 32 \cdot 96500} \cdot 8 = \underline{0,382 \text{ литр.}}$$

5. Раствор CuSO_4 подвергается электролизу с медным катодом и платиновым анодом. Меди отложилось 6,35 гр. Выделившийся газ измерен при 25° над водой при 752 мм. Упругость водяного пара при 25° равна 23,8 мм. Каков его объем? Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока была 0,1 ампер?

Реш.: Кислорода выделилось: $\frac{6 \cdot 35 \cdot 2}{63 \cdot 5} = \frac{1}{5}$ эквив. Т.-е. $\frac{8}{5} = 1 \cdot 6$ гр.

Давление его будет $752 - 23 \cdot 8 = 728 \cdot 2$ мм.

Об'ем $\frac{22 \cdot 4 \cdot 298 \cdot 760 \cdot 1 \cdot 6}{273 \cdot 728 \cdot 2 \cdot 32} = 1 \cdot 27$ литров.

Электролиз продолжался $\frac{96500}{5 \cdot 0 \cdot 1} = 193000$ сек. = 53·6 час.

6. Какова сила тока, выделяющего в течение 10 минут 250 см^3 гре-мучего газа при температуре 20°C и 740 мм. давления?

Реш.: При нормальных условиях об'ем газа будет:

$$\frac{250 \cdot 273 \cdot 740}{293 \cdot 760} = 226 \cdot 8 \text{ см}^3$$

Две трети будет занимать водород:

$$\frac{226 \cdot 8 \cdot 2}{3} = 151 \cdot 2 \text{ см}^3$$

Ток силой 1 ампер выделит за 10 минут

$$\frac{22400 \cdot 60 \cdot 10}{2 \cdot 96500} = 69 \cdot 6 \text{ см}^3$$

Следовательно здесь шел ток силой в

$$\frac{151 \cdot 2}{69 \cdot 6} = \underline{2 \cdot 17 \text{ ампер.}}$$

7. Через раствор CuSO_4 пропущен ток в течение 30 мин. Отложилось на катоде 0·25 гр. Си. Амперметр показывал 0·4 ампера. Какова ошибка в его показаниях?

Реш.: Протекло через раствор $\frac{0 \cdot 25 \cdot 96500}{31 \cdot 8} = 759$ кулонов.

Откуда сила тока $\frac{749}{30 \cdot 60} = 0 \cdot 42$ ампера. Ошибка на 0·02 ампера.

8. Железный предмет общей поверхности 1000 см^2 помещен в качестве катода в раствор цинковой соли. Ток проходил 25 мин. плотностью 2·5 ампера на децим.² Какова толщина отложившегося слоя цинка, если плотность последнего = 7·15?

Реш.: Число протекших кулонов $25 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10 = 37500$ кулонов. Цинка отложилось:

$$\frac{37500}{96500} \cdot \frac{65 \cdot 37}{2} = 12 \cdot 70 \text{ гр.}$$

Они занимают об'ем:

$$\frac{12 \cdot 70}{7 \cdot 15} = 1 \cdot 78 \text{ см}^3$$

Отсюда толщина слоя:

$$\frac{1.78}{1000} = 0.00178 \text{ см.}$$

9. Металлический предмет площадью 100 см.² требуется покрыть никкелем слоем в 0.3 мм. Плотность никкеля 9.0. Сколько времени требуется пропускать ток силой 3 ампера, если 10% тока теряется в аппаратуре?

Реш.: Требуется отложить $0.03 \cdot 100 = 3 \text{ см.}^3 = 3 \cdot 9.0 = 27.0 \text{ гр. Ni}$. Что потребует:

$$\frac{27 \cdot 2.96500}{58.63} = 88800 \text{ кулонов.}$$

При силе тока в 3 амп. это потребует

$$\frac{88800}{3} = 29600 \text{ сек.}$$

При потере 10%:

$$\frac{29600 \cdot 10}{9} = 32880 \text{ сек.} = \underline{9 \text{ ч. } 8 \text{ мин.}}$$

§ 210. Кулометры.

Кулометрами наз. приборы, служащие для определения количества электричества, протекшего через цепь. Они бывают весовые и объемные. В первых учитывается вес Ag, Cu, Pb и др., отложившихся при электролизе, во вторых—объем водорода или гремучего газа.

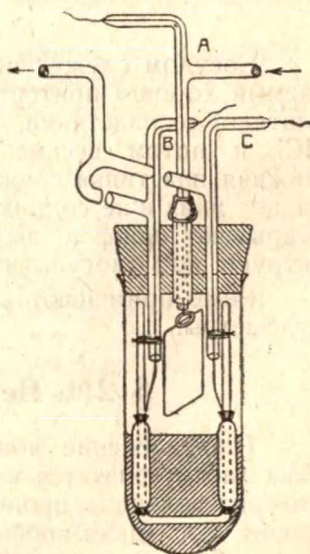
Достаточно удовлетворительно работает медный кулометр Ричардса (1910).

Сосуд на 500 см.³ закрыт каучуковой пробкой. Два анода В и С из электролитической меди и платиновый катод А погружены в 10% раствор чистой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Этот раствор перед экспериментом кипятится для удаления растворенного кислорода и охлаждается под водородом. Водород пропускается также и во время электролиза.

Для точных экспериментов применяются серебряные кулометры, ибо: эквивалент серебра почти вдвое больше, серебро не окисляется и кроме того одновалентно, что не создает осложнений при электролизе (черт. 247).

Анодом служит серебряная палочка С (5 см. \times 1 см.²), окруженная неглазурованным цилиндром D. Катод—платиновый тигель Е, электролит—10% AgNO_3 . Все провода тщательно изолированы и прибор накрыт чехлом из материи для защиты от пыли. По окончании электролиза тигель с соблюдением ряда предосторожностей сушится и взвешивается.

Для малых количеств электричества удобнее галоидные кулометры. Здесь анодом

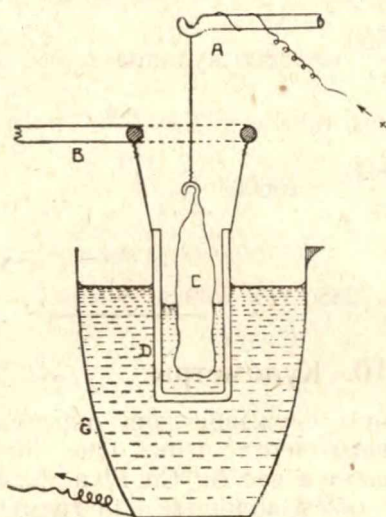


Чертеж 246. Медный кулометр Ричардса.

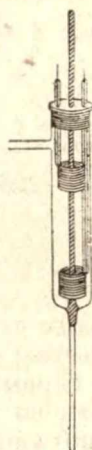
служит Ag, катодом Pt или AgCl и электролитом раствор галоидного калия, насыщенный соответственной галоидной солью серебра.

Так как при электролизе происходит изменение концентрации электролита, то можно определить число кулонов и по анализу жидкости после прохождения тока. Так напр., в серебряных кулометрах титруют AgNO_3 , что однако не дает точных результатов.

Более рационально объемное определение иода, выделяющегося при электролизе иодидов на аноде (Крейдер. 1905).



Чертеж 247. Серебряный кулометр.



Чертеж 248.
Иодный кулометр.

Сосудом служит пробирка, вытянутая внизу в капилляр, закрываемый хорошо притертой стеклянной палочкой. Electroдами служат платиновые пластинки. Через капилляр насасывают сначала раствор HCl , и потом весьма осторожно—концентрированный раствор KJ . Нижняя пластинка служит анодом, при чем выделяющийся на ней иод падает вниз и не соприкасается с катодом. По окончании электролиза открывают шлиф и выливают электролит в стакан с водой, где и титруют иод тиосульфатом.

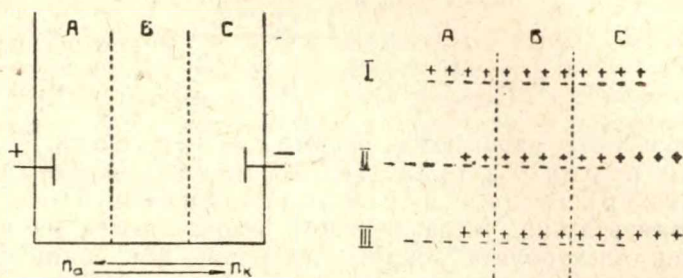
Реже применяются свинцовые, железные, ртутные, газовые и др. кулометры.

§ 211. Перенос ионов. (Хитторф. 1853).

Передвижение ионов в растворе под влиянием электрического тока характеризуется их „подвижностью“. Подвижность есть некоторая величина, пропорциональная истинной скорости передвижения ионов. Последняя, вообще говоря, зависит от: 1. силы тока, 2. природы ионов, 3. природы растворителя.

Совокупность двух последних обстоятельств и характеризуется понятием „подвижность“. Она обозначается через l_k для катиона и l_a для аниона.

Возьмем сосуд, разделенный двумя пористыми перегородками на три части и наполненный каким-либо электролитом.



Чертеж 249. Схема переноса ионов.

Концентрация электролита в каждом отделении до электролиза будет одинакова (схема I).

Если пропустить теперь через раствор ток, то катионы начнут двигаться к катоду и анионы к аноду. Если оба передвигаются с одинаковой скоростью, то после электролиза концентрация среднего отделения не изменится, в анодном же и катодном отделении она понизится на одинаковую величину, при чем выделится, конечно, по одинаковому количеству ионов (по четыре, схема II).

Если подвижности ионов различны, то они будут двигаться с разной скоростью. В схеме III катион движется скорее аниона, ибо плюсов перешло вправо два, а минусов влево—один. В таком случае концентрация среднего отделения по прежнему остается неизменной, в электродных же отделениях она понижается на различную величину (две молекулы в A и три—в B). Число выделившихся ионов, конечно, одинаково на обоих электродах (по три).

Т. о., в случае различных подвижностей ионов, мы получим в результате электролиза неодинаковую убыль концентрации вокруг электродов, при чем эта разница всецело обуславливается различием подвижностей ионов.

Пропустим теперь через раствор 96500 кулонов, в результате чего разложится 1 граммэквивалент электролита и, следовательно, выделится по 1 граммэквиваленту ионов. Если подвижности одинаковы, то число граммэквивалентов, перешедших из отделения A в C и из отделения C в A, т. е. обратно, будет одинаково. Если же подвижности различны, то эти числа будут неодинаковы и, очевидно, прямо пропорциональны подвижностям. Если n_a граммэквивалентов перешло из C в A и n_k перешло обратно, то:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{I_a}{I_k}.$$

Так как мы пропустили 96500 кулонов, то

$$n_a + n_k = 1,$$

ибо, например, в отделение C ушло n_a анионов, т. е. освободилось n_a катионов, да пришло n_k катионов—итого катионов $n_a + n_k$, что по условиям опыта равно 1, так как здесь выделился 1 граммэквивалент.

Обозначая n_a через n , получим

$$n_k = 1 - n, \text{ и } \frac{n}{1 - n} = \frac{l_a}{l_k}.$$

Откуда:

$$n = \frac{l_a}{l_a + l_k} \text{ и } 1 - n = \frac{l_k}{l_a + l_k}.$$

Величины n и $1 - n$ называются числами переноса.

Число переноса есть дробь, показывающая, какую часть электричества переносит данный ион.

Экспериментально числа переноса определяются из изменения концентрации электролита вокруг электродов, ибо убыль концентраций будет им обратно пропорциональна. Если убыль на аноде будет p_a и на катоде p_k , то

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{p_k}{p_a}.$$

Откуда

$$n = \frac{p_k}{p_a + p_k} \text{ и } 1 - n = \frac{p_a}{p_a + p_k}.$$

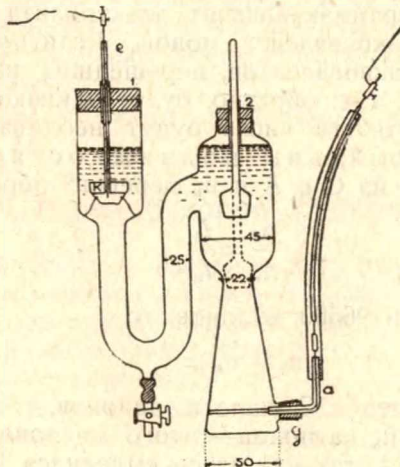
Числа переноса, согласно определению, не зависят от силы тока. При повышении температуры они медленно изменяются, приближаясь к 0,5 в силу понижения сольватации и уравнивания скоростей.

Изменение концентрации влияет на числа переноса самым разнообразным образом, то увеличивая их, то уменьшая. В громадном большинстве случаев, если $n > 0,5$, то они с повышением концентрации увеличиваются и, если $n < 0,5$, то уменьшаются.

§ 212. Методы определения чисел переноса.

Числа переноса определяются по изменению концентрации электролита вокруг электродов. Аппарат конструируется так, чтобы по окончании электролиза его можно было разнять на три части и отделить анодную, катодную и среднюю часть.

Одной из простых установок является аппарат Хопфгартнера, усовершенствованный Яном (Jahn, 1901).

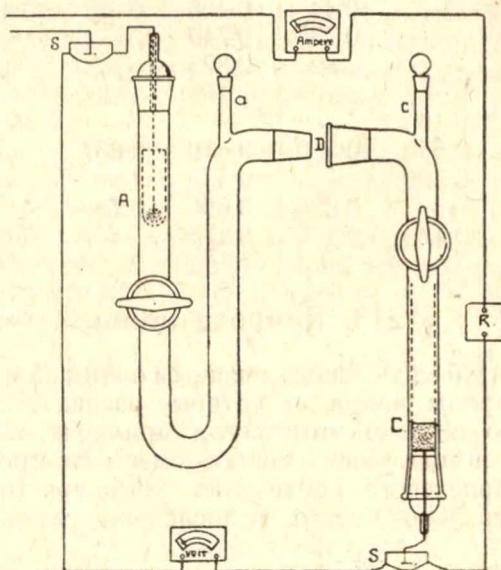


Чертеж 250. Аппарат Хопфгартнера-Яна.

В качестве анода А берется палочка из металла исследуемой соли (Ag, Cu, Zn, Cd и др.). Катодом служит ртуть в стеклянной чашке К. Ток подводится медными проволоками е и а.

Перед электролизом сосуд наполняется исследуемым раствором и при открытой пробке S пропускается ток. После этого S закрывают и таким образом изолируют анодную жидкость в стакане А. Через п выливают в другой стакан катодную жидкость, и в S остается средняя часть, у которой при правильной работе концентрация не должна изменяться. Во время электролиза прибор находится в термостате.

При определении истинных чисел переноса и гидратации ионов Уошберн (Washburn, 1909) пользовался следующим аппаратом.



Чертеж 251. Аппарат Уошберна.

Сосудом служит трубка ADC, могущая быть разнятой по шлифу D. Два больших крана позволяют сепарировать катодную и анодную части. В качестве катода С применяется палочка из Ag, покрытая AgCl во избежание появления на катоде OH'. Поверх катода помещаются кусочки AgCl. Анодом служит спираль из Ag-проволоки. В установке находятся два серебряных кулометра S и сопротивление R. Кулометры присоединены к катоду и к аноду для более точного и правильного учета тока. Прибор помещается в термостате.

Числа переноса могут быть также определены из определения скорости передвижения поверхности соприкосновения двух жидкостей различной плотности или различного цвета, а также и потенциометрическим путем.

Таблица 77.

Числа переноса аниона при 18° С.

Эквиваленты в литре.

	0·01	0·1	1	2	3	5
KCl	0·506	0·508	0·514	0·515	0·516	—
KBr						
KJ						
NH ₄ Cl						
NaCl . . .	0·604	0·611	0·637	0·642	0·646	—
KNO ₃ . . .	—	0·497	0·487	0·479	—	—
AgNO ₃ . . .	0·529	0·528	0·501	0·476	—	—
NaC ₂ H ₃ O ₂ .	—	0·44	0·425	0·421	0·417	—
KOH . . .	—	0·735	0·740	—	—	—
NaOH . . .	—	0·82	0·825	—	—	—
HCl . . .	0·170	0·162	0·156	—	—	—
HNO ₃ . . .	0·165	—	—	—	—	—
1/2 BaCl ₂ . .	0·550	0·580	0·640	0·657	—	—
1/2 K ₂ SO ₄ . .	0·506	—	0·5	—	—	—
1/2 CuSO ₄ . .	—	0·626	0·696	0·720	—	—
1/2 H ₂ SO ₄ . .	0·175	0·175	0·175	—	0·193	0·203

§ 213. Природа ионов.

Определение чисел переноса является одним из немногих методов установления природы ионов, на которые распадается данный электролит. Особенно широко этот метод применяется у комплексных соединений. Так, он позволяет отличить смесь электролитов или двойную соль от комплексного соединения благодаря тому, что металл, занимающий центральное место, в последнем случае передвигается к аноду.

Комплексы, произошедшие благодаря полимеризации соли в растворе, также легко обнаруживаются переносом. Так, для концентрированных растворов CdJ₂ получаемые числа переноса таковы: $p = 1.22$ и $1 - p = -0.22$, т.е. к аноду переносятся как иод, так и кадмий. Это возможно только в случае наличия в растворе комплексного аниона, богатого кадмием: CdJ₄²⁻ или Cd₂J₆⁴⁻, в силу чего кадмия и переносится больше к аноду, чем к катоду.

Постепенная диссоциация тройных электролитов (напр. H₂SO₄), амфотерных электролитов (наприм. Al(OH)₃, Pb(OH)₂ и других), наличие в растворе амфотерных ионов (напр. OH₄N.R.SO₃H \rightleftharpoons OH' + +·H₃N.R.SO₃' + H' и др.) также обнаруживаются и рассчитываются по числам переноса.

Вообще же, если число переноса сильно изменяется с концентрацией, то всегда можно утверждать о наличии комплексообразования, уменьшающегося с разведением раствора. Если число переноса известно лишь для одной концентрации, то комплексы образуются лишь в том случае, если число переноса отрицательно. И, наконец, комплек-

сы непременно образуются, если экспериментально найденное число переноса сильно отличается от вычисленного из отдельных подвижностей.

§ 214. Гидратация ионов.

1. Истинные числа переноса. В настоящее время мы нисколько не сомневаемся в том, что ион, находящийся в растворе, соединяется с несколькими частицами воды или вообще растворителя, которые окружают его оболочкой и передвигаются вместе с ним. Количество присоединенных молекул растворителя находится в зависимости от концентрации—чем концентрированнее раствор, тем менее гидратированы ионы.

Если степень гидратации у аниона и катиона одинаковы, то у разбавленных растворов гидратация не оказывает влияния на вычисления чисел переноса. Если же она различна, то при значительных концентрациях вода, перенесенная вместе с ионами, сильно исказит результат определения. В таких случаях к раствору прибавляют какой-либо неэлектролит, не принимающий участия в переносе (напр. маннит, раффиноза), и изменения концентраций учитывают по этому веществу, а не по растворителю.

Числа переноса, полученные таким образом, называются „истинными“ в отличие от чисел переноса, рассчитанных по воде и называемых „хитторфовыми“.

Если A будет число молекул воды, связанных с анионом и K —с катионом, то число молекул воды, перенесенных к аноду при прохождении 96500 кулонов, будет nA и к катоду $(1 - n)K$.

Откуда результат переноса:

$$x = nA - (1 - n)K.$$

Деля обе части на n и подставляя вправо вместо $\frac{n-1}{n}$ под-

вижности, получим:

$$\frac{x}{n} = A - \frac{l_k}{l_a} K.$$

x и n определяем из эксперимента, подвижности знаем из нижеприводимого закона Кольрауша. Тогда, условившись считать, что H имеет только одну молекулу воды, получим при сопоставлении многочисленных экспериментальных данных следующие относительные значения для гидратации ионов:

$$H - 1; K - 5; Na - 8; Li - 14; Cl' - 4.$$

2. Метод Ризенфельда (1909). Ризенфельд считает истинными числами переноса цифры, полученные при исследовании весьма разведенных растворов.

Пусть a молей воды содержат 1 эквивалент электролита. Если пропустить 96500 кулонов, то около анода на a молей воды теперь придется $1 + n$ эквивалентов электролита. Если через p_0 обозначить истинное число переноса, то по прежнему:

$$p_0 A - (1 - p_0) K = x.$$

И тогда на $a + x$ молей воды вокруг анода придется $1 + n + \frac{x}{a}$ эквивалентов электролита, ибо в x молях воды его будет $\frac{x}{a}$ эквивалентов. С другой стороны, здесь будет $1 + n_0$ эквивалентов, если считать на истинные числа переноса. Тогда

$$1 + n + \frac{x}{a} = 1 + n_0.$$

И так как $\frac{1}{a} = c$, то

$$\underline{n + xc = n_0.}$$

Это соотношение позволяет из Хитторфова числа переноса вычислять истинное.

Дифференцируя, получим:

$$dn + xdc = dn_0,$$

и так как $n_0 = \text{const.}$, ибо оно для весьма разведенного раствора, то

$$x = -\frac{dn}{dc}.$$

Т.-е. x может быть определен из зависимости экспериментального числа переноса от концентрации.

Из рассмотрения кривых $\frac{dn}{dc}$ Ризенфельд приходит к следующим заключениям:

1. Если при больших разведениях анион более подвижен, чем катион, то последний обычно более гидратирован, чем первый.

2. В таких случаях числа переноса вначале увеличиваются с повышением концентрации.

Зависимость между подвижностью иона и его величиной, т.-е. следовательно и между числом прикрепленных молекул, может быть получена также из формулы Стокса, где ион рассматривается как шарик, движущийся в сопротивляющейся среде.

Сопоставление двух последних методов дает следующие цифры, принимая водород совершенно не гидратированным.

$H^+ - 0$; $K^+ - 20$; $Ag^+ - 35$; $\frac{1}{2}Cd$, $Cu - 55$; $Na^+ - 70$; $Li^+ - 150$.

$OH^- - 10$; $\frac{1}{2}SO_4^{--}$, J' , Br' , $Cl' - 20$; $NO_3' - 25$; $ClO_3' - 35$.

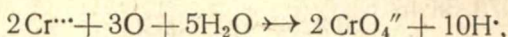
Цифры справедливы лишь для весьма разбавленных растворов. С повышением концентрации гидратация сильно падает и тем сильнее, чем выше она была.

§ 215. Технические приложения.

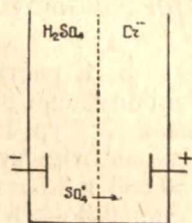
В технике перенос обычно является весьма вредным, и посему здесь предпринимаются различные меры для его ослабления или же уничтожения. Так, при электролизе галоидных солей заставляют раствор непрерывно течь навстречу переносу, или же жидкость с перене-

сенным ионом сейчас же отводят из системы. В некоторых случаях переноса удастся избежать, заставляя перенесенный ион передвигаться обратно.

Так, в случае весьма обычной в красильной технике регенерации хрома—в сосуд, разделенный перегородкой, наливают: в анодное отделение отработанный хром, в катодное— H_2SO_4 и подвергают раствор электролизу. Тогда хром окисляется до прежнего CrO_4^{2-} :



и жидкость снова идет на окисление ализарина. Однако при повторных операциях в ней будет накапливаться H_2SO_4 , попадающая сюда переносом из катодного отделения. Через некоторое время пришлось бы жидкость освобождать от слишком высокой концентрации H_2SO_4 . Чтобы этого избежать, в катодное отделение помещают не чистую H_2SO_4 , а уже раз регенерированную. Тогда SO_4^{2-} из нее переходит в анодное отделение, после чего она помещается туда сама и подвергается окислению с катодной жидкостью снова из отработанного окислителя. Т. о. одна и та же порция H_2SO_4 непрерывно „циркулирует“ в электролите, не накапливаясь во вредных концентрациях.



Чертеж 252, Перенос при регенерации хрома.

Задачи:

1. Раствор AgNO_3 , содержащий 0.00739 г. AgNO_3 на грамм H_2O , подвергается переносу с серебряными электродами. В кулометре отложилось 0.078 гр. Ag. Отобрана анодная жидкость, вес которой 23.8 гр. Она оказалась содержащей 0.2361 гр. AgNO_3 . Каковы числа переноса?

Реш.: В анодной жидкости воды будет $23.38 - 0.2361 = 23.1439$ гр.

До электролиза она содержала $23.1439 \cdot 0.00739 = 0.17103$ гр. AgNO_3 .

Прибыль на аноде: $0.2361 - 0.17703 = 0.06507$ гр. AgNO_3 .

Что даст: $\frac{0.06507 \cdot 107.8}{170} = 0.04126$ гр. Ag.

Кулометр показывает количество Ag, растворившегося во время опыта. Отсюда:

$$p_a = 0.078 - 0.04126 = 0.03674 \text{ гр. и } 1 - n = \frac{0.03574}{0.078} = 0.471.$$

$$n = 1 - 0.471 = 0.529.$$

2. Через раствор поваренной соли пропускается ток силой 2.5 ампера в течение 10 минут. Число переноса $\text{Cl}^- = 0.642$. Какова убыль концентрации на катоде и на аноде?

Реш.: Через раствор прошло $2.5 \cdot 10 \cdot 60 = 1500$ кулонов, выделив-

ших $\frac{1500}{96500} \cdot 23.0 = 0.3575$ гр. Na и следовательно:

$$\frac{0.3575 \cdot 35.5}{23.0} = 0.5511 \text{ гр. Cl}_2.$$

Убыль концентрации хлора на катоде

$$0.642.0.5511 = 0.3538 \text{ гр. Cl}_2, \text{ ибо } 0.5511 = p_a + p_k.$$

$$\text{Убыль NaCl} = \frac{0.3538.58.4}{35.4} = \underline{0.5834 \text{ гр. NaCl.}}$$

Убыль концентрации хлора на аноде $0.5511 - 0.3538 = 0.1973 \text{ гр. Cl}_2$,

$$\text{что соответствует } \frac{0.1973.58.46}{35.4} = \underline{0.3253 \text{ гр. NaCl.}}$$

3. К раствору NaCl прибавлено некоторое количество раффинозы и пропущено 96500 кулонов. Анализ катодного раствора показал прибыль 13.7 гр. H_2O . Аналогичный опыт с LiCl дал прибыль 27.0 гр. H_2O . Какова относительная гидратация, если истинное число переноса $\text{Na} = 0.383$ и $\text{Li} = 0.302$?

Реш.: $p_0A - (1 - p_0)K = x$, где x прибыль в анодном отделении. Для катодного будем иметь:

$$(1 - p_0)K - p_0A = x; \quad 0.383K - 0.617A = x = \frac{13.7}{18} = 0.76.$$

Для Li получим

$$0.302 K_1 - 0.698 A = x_1 = \frac{27.0}{18} = 1.5.$$

Исключая A, получаем

$$0.186 K_1 - 0.395 = 0.276 K.$$

Если $A = 0$, т.-е. Cl' не гидратирован, то

$$\frac{0.383 K}{0.302 K_1} = \frac{0.76}{1.5}. \text{ Откуда } \frac{K}{K_1} = \underline{0.4}.$$

4. 8.108% раствор KCl, содержащий 4.418% раффинозы, подвергается электролизу между серебряным анодом и AgCl-катодом. После прохождения 0.04974 эквивалента электричества анодная жидкость дала следующие результаты анализа: вес = 103.21 гр., % KCl = 6.510; % раффинозы 4.516. Катодная жидкость: вес = 85.28 гр.; % KCl = 10.03% и % раффинозы = 4.29. Сколько воды перенесено 1 молем KCl? Сколько воды перенесено 1 эквивалентом электричества? Каково истинное число переноса K ?

Реш.: Было до электролиза 8.108% KCl; 4.418% рафф. и следовательно $100 - (8.108 + 4.418) = 87.474\% \text{ H}_2\text{O}$.

Стало:

1. Анод 6.510% KCl; 4.516% рафф, следовательно

$$100 - (6.510 + 4.516) = 88.974\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Убыло: $8.108 - 6.510 = 1.598\% \text{ KCl}$ и прибыло $88.974 - 87.474 = 1.5\% \text{ H}_2\text{O}$.

2. Катод 10.03% KCl; 4.29% рафф., следовательно

$$100 - (10.03 + 4.29) = 85.68\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Прибыло: $10.03 - 8.108 = 1.922\%$ KCl; убыло $87.474 - 85.68 = 1.794\%$ H₂O.

Пересчитав все на моли, получим:

$$1. \text{ Анод: } \frac{1.598.103.21}{100.74.4} = 0.02216 \text{ молей KCl убыло.}$$

$$\frac{1.5.103.21}{100.18} = 0.086 \text{ H}_2\text{O} \text{ прибыло.}$$

$$2. \text{ Катод: } \frac{1.922.85.28}{100.74.4} = 0.02202 \text{ KCl} \text{ прибыло.}$$

$$\frac{1.794.85.28}{100.18} = 0.0849 \text{ H}_2\text{O} \text{ убыло.}$$

Беря средние значения, получим: 0.02209 KCl и 0.0855 H₂O. 0.0855 молей H₂O перенесено 0.04974 эквивалентами. Целый эквивалент

$$\text{перенесет } \frac{0.0855}{0.04974} = 1.718 \text{ молей H}_2\text{O.}$$

На катоде от целого эквивалента прибудет $\frac{0.02209}{0.04974} = 0.4441$ молей KCl. Однако здесь должен выделяться целый моль. Значит 0.5559 перенесло к аноду. С ним вместе перешли 1.718 молей воды. Целый моль KCl перенесет: $\frac{1.718}{0.5559} = 3.09 \text{ моля H}_2\text{O.}$

Истинное число переноса $p_0 = n + x$, где n есть $\frac{\text{моли электролита}}{\text{моли воды}}$ в первоначальной жидкости, и x есть число молей гидратированной воды на моль соли.

$$\text{Тогда } p_0 = 0.444 + 1.718 \frac{8.108.18}{74.4.87.474} = 0.482.$$

Электропроводность.

§ 216. Удельная электропроводность.

Электропроводность есть величина обратная сопротивлению. Посему она исчисляется в обратных омах.

Единицей электропроводности считается электропроводность столба жидкости в 1 см.² сечения и 1 см. длины с сопротивлением в 1 ом, ибо так приблизительно проводят наилучшие жидкие проводники—водные растворы кислот. Электропроводность, выраженная в таких единицах называется удельной. Она обозначается буквой κ и определяется из формулы

$$\kappa = \frac{1}{W \cdot q},$$

где l —расстояние между электродами, q —поперечное их сечение и W —сопротивление. Если l , q и W равны единице, то и $\kappa = 1$, согласно определению.

Удельная электропроводность есть электропроводность столба жидкости длиной в 1 см. и 1 см.² поперечного сечения.

Удельная электропроводность чистых жидкостей весьма мала. Так, наиболее тщательные определения для воды дают такие цифры.

Дистиллированной	20·0 · 10 ⁻⁶
Чистой	2·0 · 10 ⁻⁶
Весьма чистой	0·6 · 10 ⁻⁶
Абсолютно чистой	0·04 · 10 ⁻⁶ обратных омов

Малейшие примеси сильно повышают электропроводность воды, ибо растворы проводят ток довольно хорошо.

Таблица 78.

Удельная электропроводность растворов κ при 18°C.

30% H ₂ SO ₄	0·7308	1 n KCl	0·09822
1n H ₂ SO ₄	0·20	1/10n KCl	0·01119
NaCl насыщ.	0·2161	1/50n KCl	0·00239
1n KOH	0·185	1/100n KCl	0·00122
2n KOH	0·32	1n CuSO ₄	0·025
1n AgNO ₃	0·0678	CaSO ₄ насыщ.	0·002039
2n Na ₂ CO ₃	0·079		

Однако самые лучшие жидкие проводники проводят ток в десятки тысяч раз хуже, чем чистые металлы.

Таблица 79.

Удельная электропроводность металлов χ при 18°C.

Hg	1·06·10 ⁴	Cd	12·9·10 ⁴
Pb	4·80·10 ⁴	Zn	16·5·10 ⁴
Ni	8·5 ·10 ⁴	Al	33·5·10 ⁴
Sn	8·82·10 ⁴	Au	41·3·10 ⁴
Fe	10·0 ·10 ⁴	Cu	57·2·10 ⁴
Pt	10·2 ·10 ⁴	Ag	61·4·10 ⁴

Различные примеси весьма сильно понижают электропроводность металлов, в силу чего сплавы обычно проводят ток хуже, чем чистые компоненты. Электропроводность сплава всецело обуславливается его составом и структурой, что дает возможность по электропроводности судить о характере бинарной диаграммы данного сплава.

Если нанести на ординате электропроводность и на абсциссе состав, то на диаграмме для каждой категории явлений получаются характерные кривые. Так, интерметаллические соединения обладают особой электропроводностью, обычно более высокой, чем соседние смеси. В такого рода диаграммах можно наметить следующие категории кривых:

1. Прямая линия соответствует конгломерату.
2. Отрезок—конгломерату из насыщенных твердых растворов.
3. Вогнутая кривая—неограниченная растворимость твердых фаз.
4. Резкий максимум или минимум—химические индивидуумы.
5. Перегиб—образование новой фазы (чертеж 253).

Удельная электропроводность находится в весьма сильной зависимости от температуры: при повышении последней на 1° она возрастает на несколько процентов. Отношение увеличения электропроводности на 1° ко всей величине электропроводности называется температурным коэффициентом электропроводности.

$$C_t = \frac{1}{\chi_1} \cdot \frac{\chi_2 - \chi_1}{t_2 - t_1} \text{ или } C_t = \frac{1}{\chi_t} \cdot \frac{d\chi}{dt}.$$

Для средних температур у разбавленных растворов солей он равен 0·020—0·026; у кислот и кислых солей 0·009—0·016 и у щелочей 0·019—0·02.

Влияние температуры объясняется почти преимущественно изменением подвижностей, ибо на степень диссоциации температура влияет мало.

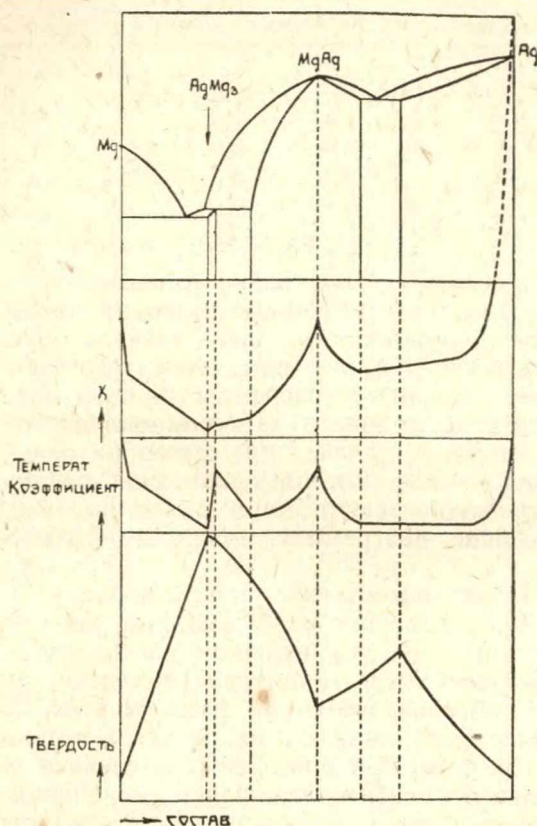
§ 217. Эквивалентная электропроводность.

Электропроводность, рассчитанная на один грамм-эквивалент, называется эквивалентной электропроводностью. Она обозначается буквой Λ .

Удельная электропроводность есть электропроводность одного кубика данной системы. Если же в одном кубике будет η эквивалентов, то каждый эквивалент будет обладать электропроводностью

$$\Lambda = \frac{\chi}{\eta}.$$

Здесь η — новое обозначение концентрации, отличное от обычного С.С — это есть число молей в литре, а η — число эквивален-



Чертеж 253. Диаграммы электрических и механических свойств системы Mg-Ag.

тов в 1 см.³. Первая — или целое число, или большая дробь, вторая — обычно очень маленькая дробь.

Таблица 80.

Эквивалентная электропроводность 18°C.

1000 η	KCl	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	HCl	CH_3COOH	кон	NH_4OH
5	—	—	152·2	0·285	105·8	0·202
3	88·3	—	215·0	0·54	140·6	0·364
1·0	98·27	25·77	301·0	1·32	184·0	0·89
0·1	112·03	43·85	351·0	4·6	213·0	3·3
0·01	122·43	71·74	370·0	14·3	228·0	9·6
0·001	127·34	98·56	377·0	41·0	234·0	28·0
0·0001	129·07	109·95	378·0	107·0	235·0	66·0

Как видно из данной таблицы, электропроводность с разведением раствора увеличивается и стремится к некоторому пределу. Та-

кая предельная электропроводность обозначается через Λ_{∞} . Она может быть получена для данного электролита путем графической или математической экстраполяции.

Таблица 81.
Предельная электропроводность для KCl.

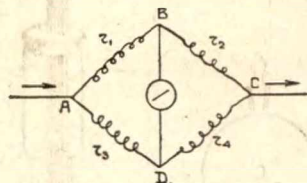
1000 η	Λ	Разность
1	98.2	
0.1	111.9	13.7
0.01	122.5	10.6
0.001	127.6	5.1
0.0001	129.5	1.9
$1/\infty$	131.2	

§ 218. Методы определения электропроводности.

Для того, чтобы узнать электропроводность данной жидкости, мы должны определить ее сопротивление. Из многочисленных методов определения сопротивления растворов для химика наиболее удобным является метод Кольрауша. По Кольраушу электропроводность определяется по схеме мостика Витстона.

Если ток идет по такому разветвленному контуру, то в мостике BD не будет тока, если сопротивления отрезков подобраны так, что

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4}.$$



Чертеж 254. Схема мостика Витстона.

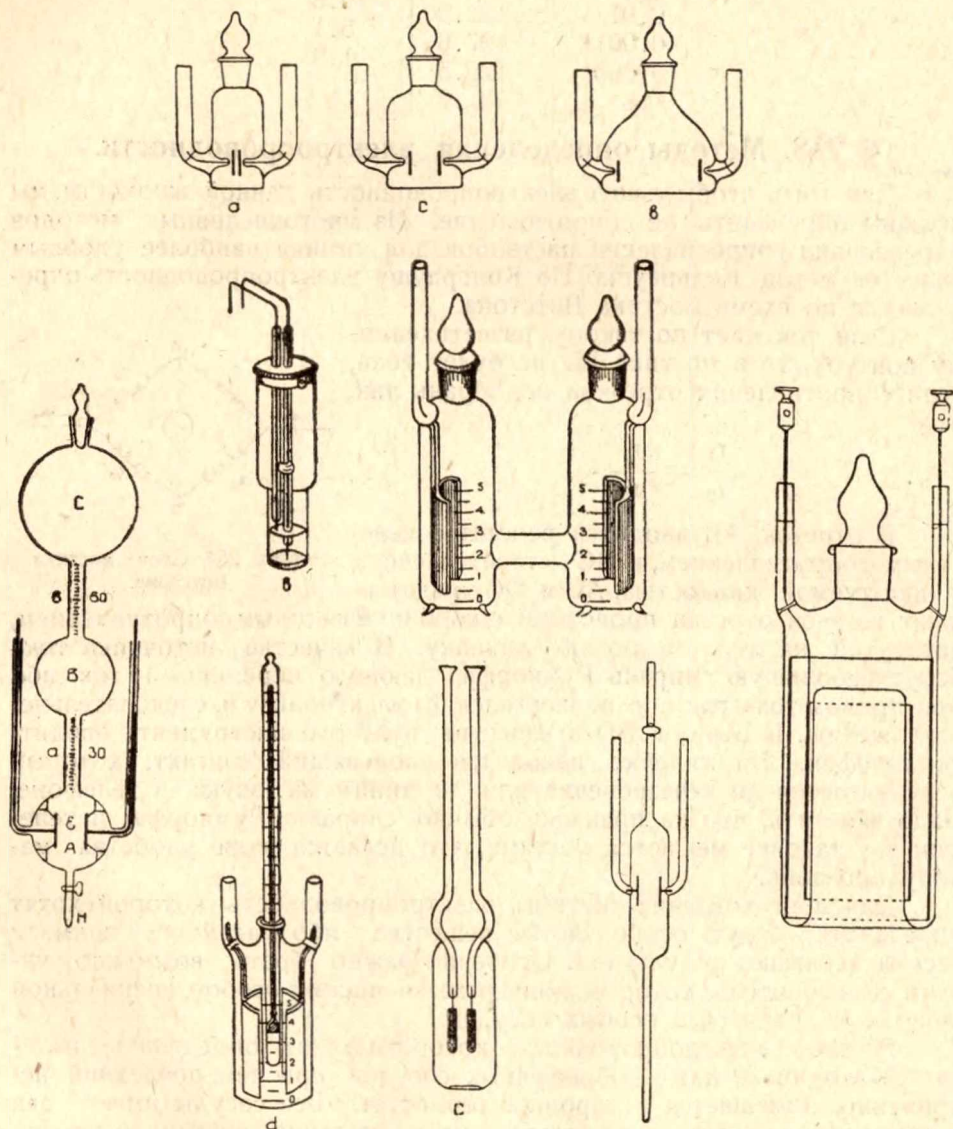
В отрезок АВ вводится реостат с известным сопротивлением, в ВС ставится сосуд с испытуемой жидкостью. AD и DC представляют из себя отрезки проволоки с хорошо известным сопротивлением, натянутой на миллиметровую линейку. В качестве источника тока берут небольшую спираль Румкорфа, дающую переменный ток, ибо при прямом токе раствор подвергался бы электролизу и, следовательно, разложению. В отрезок BD в качестве нулевого инструмента вводится телефон. На линейке находится скользящий контакт, который передвигается до исчезновения или до минимума звука в телефоне. Надо заметить, что на практике обычно спираль Румкорфа и телефон в установке меняются местами, что делается ради удобства манипулирования.

Для приготовления системы, электропроводность которой хотят определить, берут особо чистые вещества, ибо малейшие примеси весьма искажают результаты. Особенно важно брать возможно чистый растворитель, который подвергается посему особой специальной очистке и хранится в особых сосудах.

Раствор, электропроводность которого хотят определить, наливается в один из нижеизображенных сосудов, при чем последний непременно помещается в хороший термостат. Все сосуды имеют два платиновых электрода, предварительно платинированных и прочно фиксированных в сосуде. Величина поверхности электродов и расстоя-

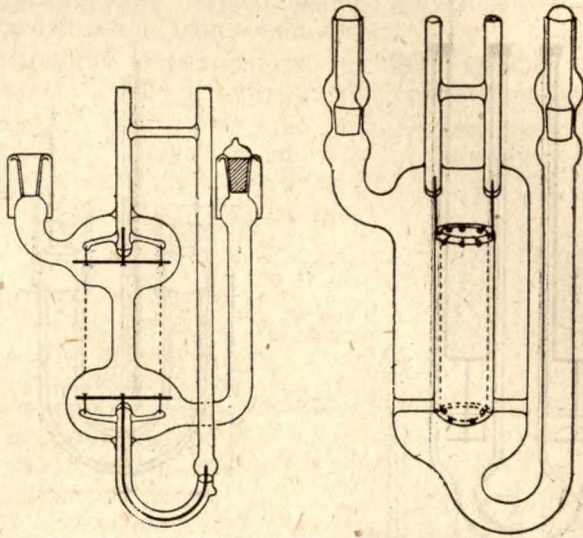
ние между ними диктуется проводимостью данного раствора—у плохо проводящих берут большие и близко расположенные электроды. Чтобы можно было определять электропроводность при разных разведениях, сосуды точно калибруются и на них наносятся деления.

Кроме того, для каждого прибора определяется его емкость $C = \kappa_0 \cdot W_0$, где κ_0 есть удельная электропроводность стандартной жидкости и W_0 —ее сопротивление в данном рабочем сосуде. В качестве стандартных жидкостей берут растворы KCl , $NaCl$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ и др. различных концентраций с хорошо известными κ_0 . Тогда искомая $\kappa = C/w$, где w измеренное сопротивление испытуемой жидкости.

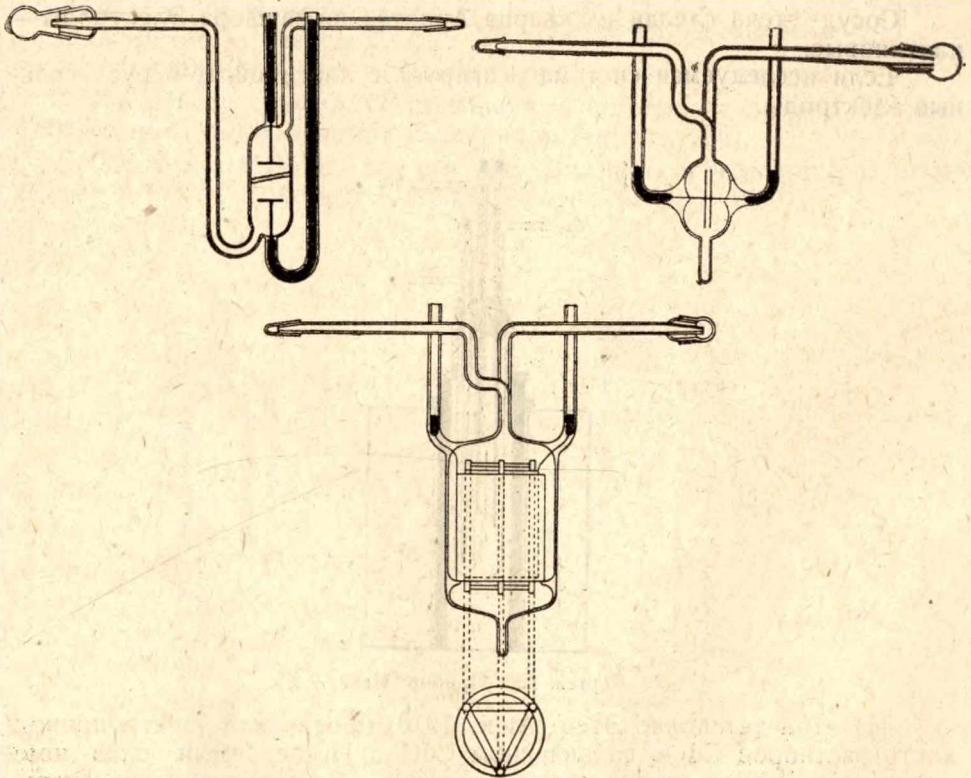


Чертеж 255. Сосуды для определения электропроводности.

Весьма изящны и рациональны сосуды Тейлора (H. Taylor. 1916)
и Уошберна (Washburn. 1916).

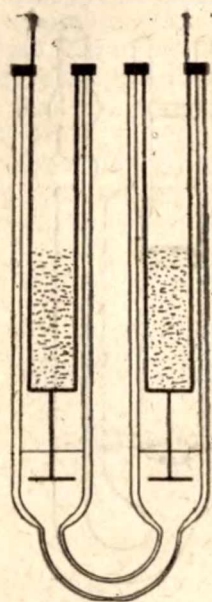


Черт. 256. Сосуды Тейлора.

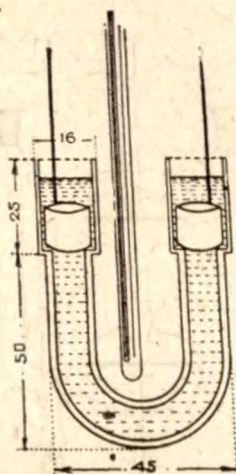


Черт. 257. Сосуды Уошберна.

При определении электропроводности сплавленных солей берут кварцевые или платиновые сосуды.



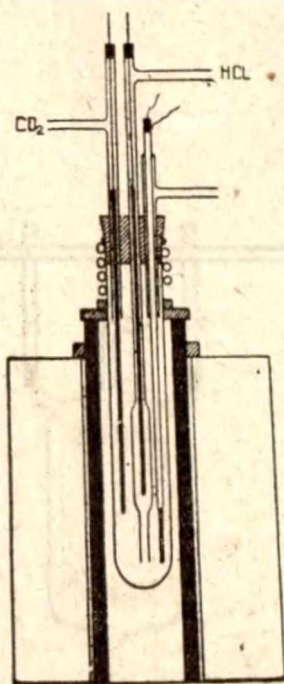
Чертеж 258. Сосуд Этена.



Чертеж 259. Сосуд Арндта.

Сосуд Этена сделан из кварца, Арндта—из фарфора. Электроды—платиновые.

Если исследуемая система реагирует с платиной, то берут угольные электроды.



Чертеж 260. Прибор Этена.

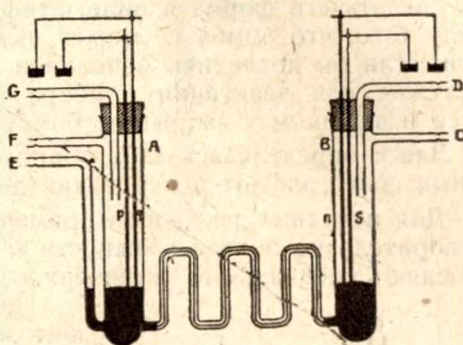
На этой установке Этен (Aten. 1910) определял электропроводность растворов Cd в сплавленном CdCl_2 . Исследуемый плав помещается в пробирку из тугоплавкого стекла. В него погружен кварцевый сосуд, несущий угольный электрод и оттянутый в капилляр ра

увеличения сопротивления хорошо проводящего плава. Пробирка нагревается электрической печью, при чем температура измеряется термометром сопротивления. Через прибор пропускается HCl и CO_2 во избежание разложения и окисления плава.

Емкость прибора определяется по 30% H_2SO_4 . Сопротивление углей определяется особо и учитывается при эксперименте.

Тот же автор (Атен. 1909) при определении электропроводности хорошо проводящего сплава из Bi и BiCl_3 применяет сосуды, соединяемые длинной капиллярной трубкой (0,5 мм. на 50 см.), изогнутой зигзагом. Electroды берутся угольные.

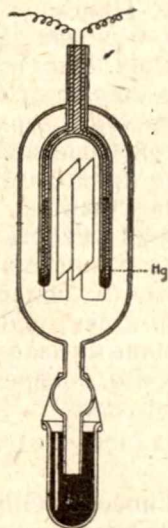
Емкость капилляра определялась по сопротивлению ртути. При работе в левую пробирку А вносится твердый Bi , сплавляется при пропускании через В уголекислоты и разрежением через С распределяется по прибору. По определении его электропроводности он насасывается обратно в А, при чем через G вносят BiCl_3 , пропуская через Е хлороводород и через F уголекислоту. После смешения снова насасывают плав через С и после определения сопротивления берут пробу для анализа.



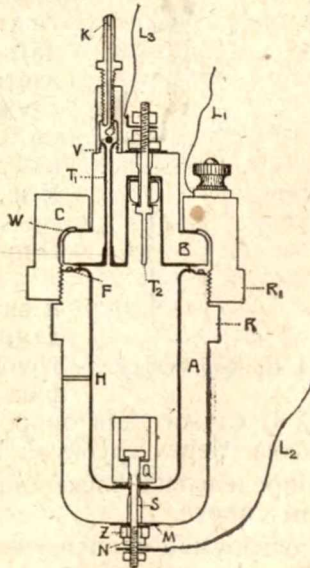
Чертеж 261. Прибор Этена.

При работе с высокими давлениями применяют прибор Таммана (1898), помещаемый в бомбу с анилином (чертеж 262).

Электропроводность при высоких давлениях и температурах определяют в бомбе Нойеса и Кулиджа (Noyes, Coolidge 1903).



Чертеж 262. Прибор Таммана.



Чертеж 263. Бомба Нойеса и Кулиджа.

Сосуд А (~ 122 см.³), крышка В и кольцо С сделаны из стали. А и В платинированы внутри. Сама бомба является одним из электродов, в который ток входит через L_1 . Второй электрод из платинированной стали входит через дно бомбы, от которой он изолирован слюдяной пластинкой М, пустым пространством S и кварцевым тиглем Q. Последний своей узкой формой увеличивает сопротивление жидкости. Герметичность прибора достигается прокладками из золотых листов.

В крышку бомбы входит вспомогательный электрод T_2 той же конструкции, что и предыдущий. Он служит для определения объема, занимаемого жидкостью в бомбе по электропроводности, что позволяет сделать его форма в виде штифта. Контроль объема необходим в силу того, что бомба не может выдержать расширения самой жидкости, если бы последняя заполнила ее нацело. Платиновая трубка T_1 служит для эвакуации прибора через К, после чего К навинчивается и шариком v закрывает бомбу герметически.

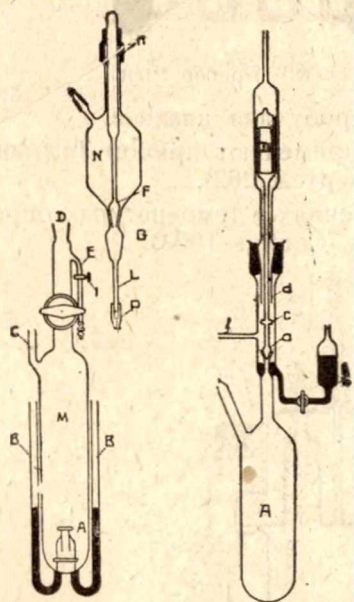
Здесь определялась электропроводность водных растворов различных солей, кислот и оснований до 300° .

Для неводных растворов применяют в общем те же сосуды, если растворитель не боится влажности и кислорода. В последнем случае применяют специальные установки.

Прибор Кийеса (F. Keyes. 1916) состоит из трех частей: сосуда для хранения растворителя А, пипетки N и сосуда для определения электропроводности М. Сосуд А закрыт притертым краном а, который открывается электромагнитом, притягивающим железный кусок D. В открытом положении кран может быть зафиксирован расширением С на трубке d. Если он закрыт, то из сосуда В подается ртуть, чтобы его окончательно сделать герметичным. Приемник припаявается к трубке f. Боковая трубка у А служит для эвакуации. Пипетка N (~ 50 см.³) имеет внизу капиллярную трубку L ($\sim 0,75$ мм.) закрываемую сверху краном F и снизу притертой чашечкой Р.

Шлиф G точно приходится в шейку D прибора для эксперимента.

Последний имеет емкость 300 см.³ и снабжен двумя платиновыми электродами А, ток к которым подводится из трубок В с ртутью. Электроды прочно фиксированы стеклянными палочками. Бо-



Чертеж 264. Прибор Кийеса.

ковая трубка С служит для опорожнения прибора и во время эксперимента запаивается. Через трубку Е прибор эвакуируется.

Здесь определялась электропроводность иодидов в изоамиловом и пропиловом спирте.

Весьма остроумно сконструирован прибор Гибсона (Gibson 1926) для определения электропроводности щелочных металлов в жидком аммиаке (чертеж 265).

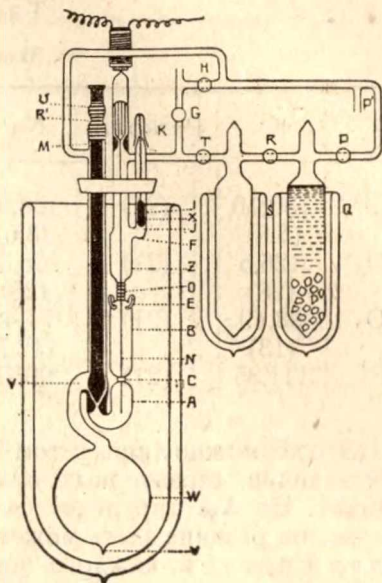
Весь прибор сделан из стекла „пирекс“ с малым коэффициентом расширения. Ток проходит через электроды Е в сосуде В, соединенном с сосудом А. Кран в, состоящий из стеклянной притертой палочки, могущей быть передвигаемой винтом R¹, отделяет А от резервуара W. Сосуд Z имеет боковую трубку J, через которую поступает в систему металл. Исследуемая система перемешивается мешалкой N, представляющей из себя тонкую стеклянную палочку, к которой сверху припаян сосуд U с куском железа внутри. Она передвигается электромагнитом, помещенным над U (200 раз в минуту). S и Q — резервуары для приема и очистки аммиака. Объемы А и В хорошо известны и емкость В определена обычным путем по KCl.

Работа производится следующим образом. Пробка К снимается и на ее проволочку помещают капилляр, наполненный исследуемым металлом. Перед закрытием кончик капилляра отламывают, притирают пробку и эвакуируют весь прибор весьма тщательно через GH. При легком подогревании F натрий выливается из капилляра в F и отсюда его перегоняют в Z, где он и откладывается на стенках в виде зеркала.

Теперь к трубке P' подводят NH₃ из цилиндра и перегоняют его в Q, при чем на дне Q находится металлический Na для сушки и сам Q помещен в дьюар с жидким NH₃. После сушки в Q аммиак перегоняется в S и отсюда в сосуд В при закрытом в, при чем В помещают в дьюар с кипящим NH₃. Здесь он смывает по пути натрий со стенок в сосуд В.

Пускают в ход мешалку до постоянства электропроводности и, остановив ее, отсчитывают объем системы. Теперь открывают осторожно в и переливают часть системы в W до уровня С, т.е. известный объем. Снова дестиллируют сюда NH₃ из S и таким образом делают разведение.

По окончании эксперимента переводят весь раствор в W, отгоняют из него NH₃ обратно в S и сломав капилляр U окисляют Na в NaOH. Последний смывается в стакан и титруется HCl.



Чертеж 265. Прибор Гибсона.

§ 219. Закон Кольрауша (1876).

Сопоставляя величины Λ_{∞} для различных солей, Кольрауш заметил, что разница в электропроводности между парами солей, имеющих один общий ион, является постоянной величиной, если два другие иона брать всегда они и те же. Так

$$\Lambda_{\infty} \text{KCl} - \Lambda_{\infty} \text{NaCl} = 21.0 \quad \Lambda_{\infty} \text{KCl} - \Lambda_{\infty} \text{KNO}_3 = 3.6$$

$$\Lambda_{\infty} \text{KNO}_3 - \Lambda_{\infty} \text{NaNO}_3 = 21.2 \quad \Lambda_{\infty} \text{NaCl} - \Lambda_{\infty} \text{NaNO}_3 = 3.7$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{\infty} \text{KJO}_3 - \Lambda_{\infty} \text{NaJO}_3 &= 21 \cdot 0 & \Lambda_{\infty} \text{LiCl} - \Lambda_{\infty} \text{LiNO}_3 &= 3 \cdot 7 \\ \Lambda_{\infty} \text{KF} - \Lambda_{\infty} \text{NaF} &= 21 \cdot 2 & \Lambda_{\infty} \text{TiCl} - \Lambda_{\infty} \text{TiNO}_3 &= 3 \cdot 7\end{aligned}$$

Таблица 82.

Закон Кольрауша.

	К·	Разность	Na·	Разность	Li·	Разность	Ti·
Cl'	130,10 (3,6)	(21)	108,99 (3,6)	(10)	98,8 (3,7)	(32)	131,4 (3,7)
NO ₃ '	126,5 (28)	(21)	105,33 (28)	(10)	95,1 (27,8)	(32)	127,7
JO ₃ '	98,49 (13)	(21)	77,42 (12,7)	(10)	67,3 —		—
F'	111,35	(21)	90,15		—		112,5

Это возможно лишь в том случае, если Λ_{∞} будет складываться из двух величин, характерных для каждого иона и друг от друга независимых. Но Λ_{∞} определяется для всех солей в одинаковых условиях, так что эта разница здесь может быть обусловлена лишь различием подвижностей каждого иона.

$$\Lambda_{\infty} \text{KCl} - \Lambda_{\infty} \text{NaCl} = l_{\text{K}\cdot} - l_{\text{Na}\cdot}.$$

$$\Lambda_{\infty} \text{KCl} - \Lambda_{\infty} \text{KNO}_3 = l_{\text{Cl}'} - l_{\text{NO}_3'}.$$

Вычитая из верхнего уравнения нижнее, получим:

$$\Lambda_{\infty} \text{KNO}_3 - \Lambda_{\infty} \text{NaCl} = l_{\text{K}\cdot} - l_{\text{Cl}'} - l_{\text{Na}\cdot} + l_{\text{NO}_3'} = (l_{\text{K}\cdot} + l_{\text{NO}_3'}) - (l_{\text{Na}\cdot} + l_{\text{Cl}'}).$$

Т.-е:

$$\Lambda_{\infty} \text{KNO}_3 = l_{\text{K}\cdot} + l_{\text{NO}_3'}; \quad \Lambda_{\infty} \text{NaCl} = l_{\text{Na}\cdot} + l_{\text{Cl}'}.$$

И вообще

$$\Lambda_{\infty} = l_{\text{K}} + l_{\text{a}}.$$

Это и есть закон Кольрауша:

Предельная эквивалентная электропроводность есть сумма подвижностей ионов.

Подвижности ионов представляют из себя величины друг от друга независимые.

Закон Кольрауша дает нам возможность из чисел переноса и Λ_{∞} вычислить величины подвижностей отдельных ионов, ибо здесь мы имеем два уравнения с двумя неизвестными:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_{\text{a}}}{l_{\text{K}}} \quad \text{и} \quad \Lambda_{\infty} = l_{\text{K}} + l_{\text{a}}.$$

Решая их, относительно l_a и l_k , мы получаем для последних следующие цифры:

Таблица 83.

Подвижности катионов 18° С.

Ион	l_k	Ион	l_k
H·	315	$\frac{1}{2}$ Zn··	46·0
Cs·	68·0	$\frac{1}{2}$ Cu··	46·0
Rb·	67·5	$\frac{1}{2}$ Mg··	45·0
Tl·	65·9	$\frac{1}{2}$ Fe··	45·0
NH ₄ ·	64	$\frac{1}{2}$ Cr···	45·0
K·	64·6	$\frac{1}{2}$ Mn··	44
$\frac{1}{3}$ La···	50·0	$\frac{1}{2}$ Ni··	44
$\frac{1}{3}$ Fe···	61·0	Na·	43·5
$\frac{1}{2}$ Pb··	61·0	$\frac{1}{2}$ Co··	43
$\frac{1}{2}$ Ba··	55·0	$\frac{1}{3}$ Al···	40
Ag·	54·3	Li·	33·4
$\frac{1}{2}$ Sr··	51·0	$\frac{1}{2}$ Be··	28
$\frac{1}{2}$ Ca··	51·0	$\frac{1}{4}$ Th····	23·5

Таблица 84.

Подвижности анионов 18° С.

Ион	l_a	Ион	l_a
OH'	174	NO ₃ '	61·7
$\frac{1}{4}$ FeCy ₆ ''''	95·0	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ''	60
$\frac{1}{2}$ CrO ₄ ''	72	CyS'	56·7
$\frac{1}{2}$ SO ₄ ''	68·5	ClO ₃ '	55·1
Br'	67·0	JO ₄ '	48
J'	66·5	BrO ₃ '	46·0
Cl'	65·5	HCOO'	47
ClO ₄ '	64	F'	46·6
$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ''	63·0	C ₂ H ₃ O ₂ '	35

Как видно из таблиц, максимальными подвижностями обладают H· и OH' — ионы. Это обстоятельство является в высокой степени важным для целого ряда разбираемых ниже вопросов. Объясняется оно, видимо, наименьшей гидратацией этих ионов, а также и возможно тем, что это ионы растворителя, в котором производится определение. Благодаря весьма высокой концентрации последнего возможно, что ионы не передвигаются через весь раствор, а передаются друг другу молекулами растворителя, согласно иллюстрации проводимости, даваемой Гротхусом.

Зная теперь отдельные l_k и l_a , мы можем всегда вычислить Λ_{∞} для любого электролита. Это применяется в том случае, когда предел электропроводности не достигается даже и при весьма сильных разведениях, т.е. у слабых электролитов.

§ 220. Коэффициент диссоциации.

Увеличение электропроводности с разведением объясняется, как известно, увеличением степени электрической диссоциации. Последняя, подобно термической диссоциации, характеризуется коэффициентом α , который является дробью, показывающей, какая часть моля разложилась на ионы.

Тогда при средних концентрациях

$$\Lambda = k\alpha,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Если раствор очень сильно развести, то электролит разложится нацело и тогда $\alpha = 1$, т.е.

$$\Lambda_{\infty} = k.$$

Откуда
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \text{ и } \Lambda = \alpha\Lambda_{\infty} = \alpha(I_k + I_a).$$

Т.е. зная Λ_{∞} и определяя Λ для данной концентрации, мы всегда можем вычислить степень электролитической диссоциации.

Таблица 85.

Коэффициент диссоциации для KCl при 18° С.

v литров	Λ	α
1	98·2	0·756
2	102·4	0·788
5	107·9	0·831
10	112·0	0·862
20	115·7	0·891
50	119·9	0·923
100	122·4	0·942
200	124·4	0·957
500	126·3	0·972
1000	127·3	0·980
2000	128·1	0·986
5000	128·7	0·991
10000	129·0	0·993
∞	129·9	1·000

Таблица 86.

Коэффициент диссоциации α для CH_3COOH при 25° С.

v	Λ	α
0·33	0·61	0·0015
0·67	1·12	0·0028
0·98	1·44	0·0036
1·97	2·21	0·0057
5·37	3·80	0·0098
10·75	5·36	0·0138
24·87	8·38	0·0216
63·23	13·03	0·0336
∞	387·9	1·0000

Таблица 87.

Коэффициент диссоциации α для NH_4OH при 25°C .

v	Λ	α
8	3.20	0.0135
16	4.45	0.0188
32	6.28	0.0265
64	8.90	0.0376
128	12.63	0.0533
256	17.88	0.0754
∞	237.0	1.0000

§ 221. Коэффициент i .

Как было выше указано, Фан'т Хофф указал на аналогию между газовым давлением и осмотическим давлением раствора. Что касается неэлектролитов, то здесь осмотическое давление весьма точно могло быть вычислено по формуле $\pi = RTC$, вполне аналогичной уравнению Клапейрона $pV = RT$.

У электролитов же осмотическое давление всегда было больше, чем вычисленное по формуле Фан'т Хоффа. В таком случае в последнюю вводилась поправка i , и формула имела следующий вид:

$$\pi v = iRT,$$

при чем i было всегда больше единицы.

Значение этого коэффициента было разъяснено Аррениусом, показавшим, что поправка i появляется в силу увеличения числа кинетических частиц при электролитической диссоциации.

Коэффициент i есть отношение общего числа частиц в растворе к числу частиц до диссоциации.

$$\text{Т.-е. } i = \frac{\text{число всех частиц}}{\text{число частиц до диссоциации.}}$$

Если число молекул до диссоциации было n , и если коэффициент диссоциации есть α , то недиссоциированных частиц будет $(1 - \alpha)n$. Если каждая молекула распадается на k ионов, то всего ионов будет $k\alpha n$. Итого кинетических частиц $k\alpha n + (1 - \alpha)n$, и тогда

$$i = \frac{k\alpha n + (1 - \alpha)n}{n} = 1 + \alpha(k - 1).$$

Т. о., зная α из электропроводности—мы можем вычислить i .

С другой стороны, значение i мы можем получить из формулы $\pi v = iRT$, определяя непосредственно осмотическое давление и, наконец, осмотическое давление может быть получено из криоскопических данных по формуле: $\pi = 59,2 \Delta T$.

Все три метода дают весьма близкие, почти совпадающие результаты, что и является одним из самых веских доводов в пользу теории электрической диссоциации.

Таблица 88.

Коэффициент i .

	κ	$\pi v = i RT$	$\pi = 59,2\Delta T$	$1 + \alpha(\kappa - 1)$
Сахар	0	1.00	1.08	1.00
CH_3COOH	2	—	1.04	1.01
KCl	2	1.81	1.93	1.86
LiCl	2	1.92	1.94	1.84
MgSO_4	2	1.25	1.20	1.35
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	2.48	2.47	2.46
SrCl_2	3	2.69	2.52	2.51
K_4FeCy_6	5	3.09	—	3.07

Т. о. коэффициент i показывает, сколько кинетических молей образовалось в растворе из одного моля в силу электролитической диссоциации. Это есть число эффективных молекул на один моль электролита.

§ 222. Абсолютные скорости ионов.

Вычислим теперь силу тока в кулонах из подвижностей и из абсолютных скоростей ионов. Пусть градиент потенциала будет 1 вольт на 1 см. в системе, представляющей из себя 1 см³ сильно разведенного раствора.

1. По подвижностям. По закону Ома $J = \frac{E}{W}$, и если напряжение 1 в. то

$$J = \frac{1}{W}.$$

И так как $\kappa = \frac{1}{W}$, то

$$J = \kappa.$$

Если раствор сильно разведен, то

$$\Lambda_\infty = \frac{\kappa}{\eta}.$$

Откуда:

$$J = \kappa = \Lambda_\infty \eta = \eta (l_a + l_k).$$

2. По скоростям ионов. Пусть скорости будут U для катиона и V для аниона в см./в сек.

Каждый граммэквивалент переносит 96500 кулонов в секунду, и если всего η эквивалентов, то будет перенесено катионом $96500 U \eta$, анионом $96500 V \eta$ кулонов.

Всего же $96500\eta(U+V)$. Приравнявая обе силы тока, получим
 $\eta(l_k + l_a) = 96500\eta(U+V)$.

Откуда

$$U = \frac{l_k}{96500} \text{ и } V = \frac{l_a}{96500} \text{ см./сек.}$$

Таблица 89.

Абсолютные скорости ионов в см./сек. на 1 в./1 см. при 18° С.

H·	0·00325	OH'	0·00178
K·	0·00067	Cl'	0·00067
Na·	0·00045	NO ₃ '	0·00064
Li·	0·00034	C ₂ H ₃ O ₂ '	0·00032
Ag·	0·00057		
NH ₄ ·	0·00066		

§ 223. Сопротивление среды.

Работа смещения одного кулона электричества на расстояние 1 см. при градиенте потенциала в 1 вольт равна

$$1 \text{ в.} \times 1 \text{ к.} = 1 \text{ джоуль} = 10^7 \text{ эргов} = 10,2 \text{ кгр см.}$$

Один граммэквивалент несет 96500 кулонов, т.-е. на него действует сила $= 96500 \cdot 10,2 = 984300$ кгр. Отсюда сила, сообщающая одному граммэквиваленту иона скорость в 1 см. в сек., будет

$$p = \frac{984300}{U} \text{ кгр.}$$

Таблица 90.

Сопротивление среды в кгр. при движении 1 гр. экв. со скоростью 1 см/сек.

H·	$300 \cdot 10^6$ кгр.
NH ₄ ·	$1490 \cdot 10^6$ "
K·	$1470 \cdot 10^6$ "
Ag·	$1720 \cdot 10^6$ "
Na·	$2170 \cdot 10^6$ "
OH'	$552 \cdot 10^6$ "

Задачи:

1. Удельная электропроводность железа равна $10 \cdot 10^4$. Каково сопротивление проволоки 2 м. длиной и 3 мм.² сечения? Какой силы будет ток, если к концам приложить напряжение 0,5 вольт?

$$\text{Реш.: } x = \frac{L}{W \cdot q}; \quad 10 \cdot 10^4 = \frac{200}{W \cdot 0,03}; \quad W = 0,066 \text{ ом.}$$

$$J = \frac{E}{W} = \frac{0,5}{0,066} = 7,57 \text{ ампер.}$$

2. Разность потенциалов в 110 вольт приложена к проволоке длиной в 1000 см. На каком расстоянии будут два ответвления, имеющие разность потенциалов 8 вольт?

$$\text{Реш.: } \frac{1000 \cdot 8}{110} = \underline{72,7 \text{ см.}}$$

3. Раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит 24,97 гр. в литре. Им точно заполняется пространство между двумя электродами, расстояние между которыми 0,7 см. и размер их 4 см.². Сопротивление определяется в 23 ома. Какова удельная и эквивалентная электропроводность? Какое напряжение надо приложить, чтобы получить плотность тока 0,0175 ампер на см.²?

$$\text{Реш.: } \kappa = \frac{L}{W \cdot q} = \frac{0,7}{23 \cdot 4} = \underline{0,0076}.$$

$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$, молекулярный вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,7$. В одном кубике 0,0001 моля = 0,0002 эквивалента.

$$\Lambda = \frac{0,0076}{0,0002} = \underline{38}.$$

$$0,0175 = \frac{E}{23,4}; E = 0,175 \cdot 92 = \underline{1,61 \text{ вольт.}}$$

4. Эквивалентная электропроводность разбавленного раствора AgNO_3 равна 115,7. Число переноса $\text{NO}_3' = 0,527$. Определить подвижности Ag' и NO_3' ?

$$\text{Реш.: } \frac{n}{1-n} = \frac{l_a}{l_k} \text{ и } \Lambda_{\infty} = l_k + l_a.$$

$$\text{Откуда } \frac{0,527}{0,473} = \frac{l_a}{l_k} \text{ и } 115,7 = l_k + l_a.$$

$$\underline{l_k = 54,73, \quad l_a = 60,97.}$$

5. Эквивалентная электропроводность 0,1 nHNO₃ равна 368. Подвижность $\text{H}' = 315$; $\text{NO}_3' = 61,7$. Какова степень диссоциации?

$$\text{Реш.: } \Lambda = \alpha(l_k + l_a); 368 = \alpha(315 + 61,7); \alpha = \underline{0,976}.$$

6. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора AgBr равна $0,057 \cdot 10^{-6}$. Подвижности: $\text{Ag}' = 54,3$ и $\text{Br}' = 67,6$. Сколько граммов AgBr в литре раствора?

$$\text{Реш.: } \kappa = \eta \alpha(l_k + l_a); 0,057 \cdot 10^{-6} = \eta \cdot 1(54,3 + 67,6).$$

Откуда: $\eta = 4,68 \cdot 10^{-10}$. Молей в литре будет $4,68 \cdot 10^{-7}$;

$$4,68 \cdot 10^{-7} \cdot 187,8 = \underline{0,000088 \text{ грамм.}}$$

7. Децинормальным раствором AgNO_3 заполнено пространство между двумя электродами, расстояние между которыми 2 см. и площадь 3 см.². Напряжение в 6750 вольт дает ток силой 0,1 ампер. Эквивалентная электропроводность KNO_3 при сильном разведении равна 125,9. Числа переноса $\text{Ag}' = 0,468$; и $\text{K}' = 0,511$. Вычислить α для раствора AgNO_3 ?

Реш.: $J = \frac{E}{W}$; $0,1 = \frac{6,75}{W}$; $W = 67,5 \text{ ом.}$

$$\alpha = \frac{L}{W \cdot q} = \frac{2}{67 \cdot 5,3} = 0,00987.$$

$$\Lambda_{\infty} = l_k + l_a; \frac{n}{1-n} = \frac{l_a}{l_k}; 125,9 = l_k + l_a; \frac{0,489}{0,511} = \frac{l_a}{l_k},$$

Откуда $l_{\text{NO}_3'} = 61,56$;

$$\frac{0,468}{0,532} = \frac{l_{\text{Ag}'}}{61,56}. \text{ Откуда } l_{\text{Ag}'} = 54,15;$$

$\alpha = \eta \alpha (l_a + l_k)$; $0,00987 = 0,0001 \alpha (54,15 + 61,56)$. Откуда $\alpha = 0,853$.

8. Если подвижности H^+ и OH' равны 315 и 174 и α для воды равна $0,04 \cdot 10^{-6}$, сколько молей диссоциированной воды в литре чистой воды?

Реш.: $\alpha = \eta (l_a + l_k)$; $0,04 \cdot 10^{-6} = \eta (314 + 174)$.

Откуда $\eta = 0,000082 \cdot 10^{-6}$; $C = 0,000082 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 = 0,82 \cdot 10^{-7}$.

9. Коэффициент i для раствора CaCl_2 концентрации 0,368 молей в литре равен 2,42. $\Lambda_{\infty} = 115,2$. Найти α и α ?

Реш.: $i = 1 + \alpha (k - 1)$; $2,42 = 1 + 2 \alpha$; $\alpha = 0,71$.

$$\alpha = \eta \alpha (l_a + l_k) = 0,000736 \cdot 0,71 \cdot 115,2 = 0,0601.$$

10. Абсолютные скорости Ba^{++} и Cl' в децинормальном BaCl_2 равны 0,000452 и 0,000638 см. в сек. Найти число переноса аниона?

Реш.: $U = \frac{l_k}{96500}$; $l_k = 0,000452 \cdot 96500 = 43,618$ и

$$l_a = 0,000638 \cdot 96500 = 61,567.$$

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_a}{l_k} = \frac{61,567}{43,618}. \text{ Откуда } n = 0,585.$$

11. Удельная электропроводность раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержащего 140,4 гр. в литре равна 0,0254. Подвижности $\frac{1}{2}\text{Ni}^{++} = 44$ и $\frac{1}{2}\text{SO}_4'' = 68$. При какой температуре кипит и замерзает раствор?

Реш.: 140,4 гр. составляют 1 граммэквивалент $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

$$\eta = 0,001. \quad \Lambda = \frac{0,0254}{0,001} = 25,4.$$

$$\Lambda = \alpha (l_k + l_a); 25,4 = \alpha (44 + 68); \text{ Откуда } \alpha = 0,227.$$

$$i = 1 + 0,227(2 - 1) = 1,227.$$

$$\pi v = iRT; \pi = iRTc; \pi = 59,2\Delta T \text{ для кипения.}$$

$$59,2\Delta T = 1,227 \cdot 0,082 \cdot 373 \cdot 0,5;$$

Откуда

$$\Delta T = 0,316.$$

Температура кипения = 100,361° C.

Для замерзания $\pi = 12,07\Delta T$. Тогда

$$12,07\Delta T = 1,227 \cdot 0,082 \cdot 273 \cdot 0,5. \text{ Откуда } \Delta T = 1,137.$$

Температура замерзания = -1,137° C.

12. Температура замерзания 0,1п раствора $\text{NaBrO}_3 = -0,342^\circ$. Каково α , если E для воды = 18,5?

Реш.: $m = E \frac{g}{\Delta T}; \text{NaBrO}_3 = 151; m = 18,5 \cdot \frac{1,51}{0,342} = 81,68.$

$$\frac{1}{1 + \alpha} = \frac{81,68}{151}; \text{откуда } \alpha = 0,848.$$

13. Раствор ZnCl_2 концентрации $c = 0,001$ замерзает при $-0,0055^\circ \text{C}$. Найти i , если E для воды = 18,5?

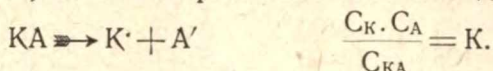
Реш.: $\text{ZnCl}_2 = 136. \quad m = 18,5 \cdot \frac{0,0136}{0,0055} = 45,74; \quad \frac{1}{1 + 2\alpha} = \frac{45,74}{136}.$

Откуда $\alpha = 0,986; i = 1 + 0,986(3 - 1) = \underline{2,972}.$

Ионное равновесие.

§ 224. Закон разведения Оствальда (1888).

Рассматривая электролитическую диссоциацию как обыкновенный химический процесс, мы можем приложить к ней закон действующих масс.



Если об'ем, занимаемый молекул раствором вещества, есть v и коэффициент диссоциации есть α , то

$$C_K = \frac{\alpha}{v}; \quad C_A = \frac{\alpha}{v}; \quad C_{KA} = \frac{1 - \alpha}{v}.$$

Подставляя, получим аналогично термической диссоциации (стр. 273)

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}.$$

Это и есть знаменитый закон разведения Оствальда. Называется он так потому, что по мере того, как мы разводим раствор, увеличивая v , увеличивается также и α , так что величина K остается постоянной. Т. о. последняя не зависит от разведения и следовательно от концентрации и потому является константой, характерной для способности данного вещества диссоциировать на ионы. Чем больше K , тем больше концентрации ионов и, следовательно, тем больше вещество диссоциировано.

Определение электропроводности позволяет весьма просто получить величину K для различных веществ. Так как $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, то подставляя в предыдущую формулу, получаем

$$K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)v}.$$

Таблица 91.

Константа диссоциации уксусной кислоты при 25° С.

v	Λ	100α	$K \cdot 10^6$
8	4.34	1.193	18.0
16	6.10	1.673	17.9
32	8.65	2.380	18.2
64	12.09	3.33	17.9
128	16.99	4.68	17.9
256	23.82	6.56	18.0
512	32.20	9.14	18.0
1024	46.00	12.66	17.7
∞	364.0	100.0	—

Таблица 92.

Константа диссоциации аммиака при 25° С.

v	Λ	100x	K · 10 ⁶
8	3·20	1·35	23·0
16	4·45	1·88	23·0
32	6·28	2·65	23·0
64	8·90	3·76	23·0
128	12·63	5·33	23·0
256	17·88	7·54	24·0
∞	237·0	100·0	—

Таблица 93.

Константы электролитической диссоциации при 25° С и *18° С.

Электролит	K	Электролит	K
H ₂ SO ₄ 1.	(4·10 ⁻¹)	C ₆ H ₅ ·COOH	6·0·10 ⁻⁵
2.	3·10 ⁻²	CH ₃ COOH	1·8·10 ⁻⁵
C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH* . . .	(1·6·10 ⁻¹)	H ₂ CO ₃ * 1.	3·0·10 ⁻⁷
H ₂ C ₂ O ₄ 1.	3·8·10 ⁻²	2.	6·0·10 ⁻¹¹
2.	4·9·10 ⁻⁵	H ₂ S 1.	9·1·10 ⁻⁸
H ₂ SO ₃ 1.	1·7·10 ⁻²	HCN	7·2·10 ⁻¹⁰
2.	5·0·10 ⁻⁶	B(OH) ₃	6·6·10 ⁻¹⁰
H ₃ PO ₄ * 1.	1·1·10 ⁻²	C ₆ H ₅ ·OH	1·3·10 ⁻¹⁰
2.	2·0·10 ⁻⁷	Al(OH) ₃	6·3·10 ⁻¹³
3.	3·6·10 ⁻¹³	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1·85·10 ⁻¹³
C ₆ H ₄ (OH)·COOH 1. . .	1·0·10 ⁻³	C ₃ H ₅ (OH) ₃	7·10 ⁻¹⁵
2.	1·0·10 ⁻¹³	—	—
C ₄ H ₆ O ₄ 1.	9·7·10 ⁻⁴	CH ₃ NH ₂	5·0·10 ⁻⁴
2.	6·9·10 ⁻⁵	NH ₄ OH	2·3·10 ⁻⁵
C ₃ H ₅ O(COOH) ₃ . . .	8·2·10 ⁻⁴	C ₅ H ₅ N	2·3·10 ⁻⁹
H·COOH	2·14·10 ⁻⁴	C ₆ H ₅ NH ₂	4·6·10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₄ (COOH) ₂ 1. . .	6·6·10 ⁻⁵		
2.	2·8·10 ⁻⁶		

Константа электролитической диссоциации у органических веществ весьма остро и таинственно зависит от строения. В нижепомещенных таблицах цифры указывают, на сколько надо умножить константу диссоциации основного вещества, чтобы получить константу диссоциации соответствующего замещенного.

Таблица 94.

Константы электролитической диссоциации жирных органических кислот при 25° С.

Основное вещество	Уксусная $1.8 \cdot 10^{-5}$	Пропионовая $1.4 \cdot 10^{-5}$	Масляная $1.48 \cdot 10^{-5}$	Валерьяно- вая $1.6 \cdot 10^{-5}$
Радикал	α	β	γ	δ
Cl	86.11	6.15	2.03	1.27
Br	76.66	7.00	1.76	1.20
J	41.66	6.43	1.55	1.07
CN	205.55	—	—	—
NO ₂	—	11.57	—	—
OH	8.33	2.21	1.30	—
OCH ₃	18.33	2.6	—	—
OC ₂ H ₅	12.77	2.4	—	—
SH	16.16	—	—	—
CH ₃	0.77	1.05	1.08	0.91
C ₂ H ₅	0.82	1.15	1.00	0.8
C ₆ H ₅	2.94	1.64	—	—
COOH	89.44	4.71	3.18	2.31
COOC ₂ H ₅	25.06	(2.3)	—	—
NH ₂	$1.9 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
OC ₆ H ₅	42.22	—	—	—
SO ₂ .C ₆ H ₅	234.55	—	—	—

Таблица 95.

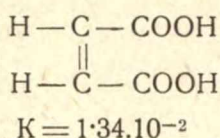
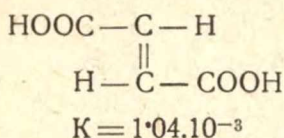
Константы электролитической диссоциации ароматических кислот при 25° С.

Основное вещество	Бензойная кислота $6.6 \cdot 10^{-5}$		
Радикал	о —	м —	п —
Cl	20.00	2.34	(20.00)
Br	22.00	2.01	—
J	21.21	2.42	—
F	—	2.12	—
CN	—	3.00	—
NO ₂	95.45	5.27	6.00
OH	16.96	1.26	0.44
OCH ₃	1.24	—	0.48
CH ₃	2.0	0.85	0.7
COOH	19.1	4.40	2.27

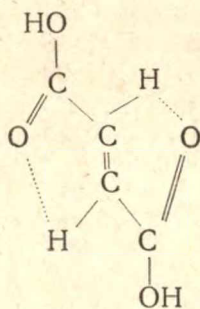
Из таблиц видно, что наиболее сильное влияние на константу оказывает замещение водорода, соседнего с карбоксильной группой. Аналогичное влияние соседнего замещения наблюдается и на другие физические свойства — особенно резко на вращение плоскости поляризации. Это т. наз. „орто-эффekt“.

Причина этого явления разъясняется автором в разрабатываемой им теории мезостроения органических соединений (1927—1930). Орто-эффект повидимому базируется на разрушении побочновалентной связи („мезосвязи“) между водородом и кислородом, бывшей в молекуле до замещения.

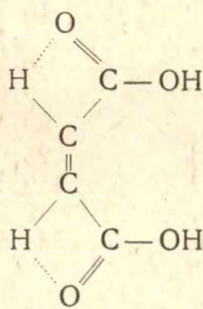
Теми же побочновалентными связями объясняется и влияние на константу диссоциации „пространственного“ расположения групп и атомов. Так, для классических фумаровой и малеиновой кислот имеем следующие константы:



Согласно теории мезостроения эти кислоты имеют следующие мезоформулы¹⁾:



Фумаровая.



Малеиновая.

Т.-е. различное расположение карбоксиллов в пространстве здесь мотивируется не ригидностью двойной связи, а наличием побочновалентных связей между водородом и кислородом. Это доказывается отсутствием мезоизомерии у диметилфумаровой кислоты, где оба водорода с остатком замещены инертными метилами.

Т. о. у фумаровой и малеиновой кислот совершенно различные структуры и посему конечно они и имеют столь большую разницу в константах диссоциации.

Задачи.

При решении задач на ионные равновесия необходимо руководствоваться следующими положениями:

1. Если имеется один растворенный электролит, то

$$C_K = C_A.$$

2. Если их два с общим ионом, то $C_K \neq C_A$, но постоянство константы сохраняется для каждого из них.

3. $\Sigma C_K = \Sigma C_A$, ибо иначе жидкость была бы заряжена.

4. При гидролизе количество образовавшейся кислоты эквивалентно количеству щелочи.

$$C_{\text{OH}'} = C_{\text{H}^+}.$$

¹⁾ В реферате Zentralblatt 1928. I. 1945 мезоформула фумаровой кислоты перепутана и приведена неправильно.

5. Постоянные концентрации, например растворителя, вещества, относительно которого насыщен раствор и др., входят в константу равновесия.

6. Малыми концентрациями, как слагаемыми, обычно пренебрегают.

1. Степень диссоциации сильных кислот и оснований дециномальной концентрации около 0,92. Какова приближенная константа диссоциации?

$$\text{Реш.: } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{0,92^2}{(1-0,92) \cdot 10} = \underline{1,058}.$$

2. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты ($\kappa = 2,688$) есть 0,904. Если подвижности $H^+ = 315$ и $CH_3.COO' = 35$, то какова константа диссоциации?

$$\text{Реш.: } K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)v} = \frac{0,904^2 \cdot 2,688}{350(350 - 0,904)} = \underline{1,79 \cdot 10^{-5}}.$$

3. Если K для уксусной кислоты $= 1,8 \cdot 10^{-5}$, то для 0,1n раствора каковы: а) концентрация H^+ ; б) концентрация недиссоциированной части; в) осмотическая концентрация, г) температура замерзания. В каком объеме надо растворить 1 моль, чтобы диссоциировала одна тридцатая часть?

$$\text{Реш.: } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}; 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot 10}. \text{ Откуда } \alpha = 0,0149.$$

Тогда

$$\text{а) } C_{H^+} = \frac{\alpha}{v} = \underline{0,00149 \text{ граммоионов в литре.}}$$

$$\text{б) } 0,1 - 0,00149 = \underline{0,09851 \text{ молей в литре.}}$$

$$\text{в) } 0,09851 + 2 \cdot 0,00149 = \underline{0,10149 \text{ молей в литре.}}$$

$$\text{г) } i = 1 + 0,0149(2 - 1) = 1,0149 \text{ атм.; } \pi \cdot 10 = 1,149 \cdot 0,082 \cdot 273.$$

$$\text{Откуда } \pi = 2,27; \pi = 12,07 \Delta T;$$

$$\text{Откуда } \Delta T = \underline{0,188}.$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(1/30)^2}{(1 - 1/30)v}.$$

$$\text{Откуда } v = \underline{63,85 \text{ литров.}}$$

4. Вода при $16^\circ C$ растворяет из воздуха 0,000013 молей CO_2 на литр. K для $H_2CO_3 = 3,04 \cdot 10^{-7}$. Определить концентрацию H^+ и удельную электропроводность, если подвижность $H^+ = 315$ и $HCO_3' = 40,5$?

$$\text{Реш.: } K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}}; 3,04 \cdot 10^{-7} = \frac{C_{H^+}^2}{0,000013}; C_{H^+} = \underline{1,99 \cdot 10^{-6}}.$$

$$\Lambda_{\infty} = 315 + 40,5 = 355,5; \kappa = 355,5 \cdot 0,000013 \cdot 10^{-3} = \underline{4,62 \cdot 10^{-6}}.$$

§ 225. Отступления от закона разведения.

Закон разведения является справедливым лишь для разведенных растворов слабых электролитов, так что он приложим только к разведенным растворам органических кислот и слабых оснований. Все соли, сильные кислоты и сильные основания закону разведения не подчиняются.

Таблица 96.

Константа диссоциации для NH_4Cl .

v	Λ	α	K
1	90.7	0.750	2.2
2	89.8	0.784	1.4
10	103.5	0.856	0.51
20	107.8	0.892	0.37
100	114.2	0.945	0.16
500	118.0	0.976	0.08
1.000	119.0	0.985	0.065

Это происходит от того, что мы неправильно учитываем „действующую массу“, считая за таковую обычные ионные концентрации. Истинной действующей массой являются т. наз. „активности“. (См. ниже соответствующий отдел).

Для того, чтобы сделать формулу приложимой и для сильных электролитов не применяя понятия об „активности“, в нее вводят различные эмпирические поправки, не имеющие никакого особого физического значения. Конечно это только временный выход из положения, ибо учение об активности покуда находится в стадии интенсивной разработки.

Наиболее популярны поправки Рудольфи (1895):

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{v}} = \text{const.},$$

и Фан'т Хоффа:

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 v} = \text{const.}$$

Таблица 97.

Константы Рудольфи для NH_4Cl .

v	K
10	1.55
20	1.56
100	1.47
500	1.46
1000	1.47
1667	1.60
5000	1.53

Таблица 98.
Константы Фан'т Хоффа.

v	KNO ₃	MgSO ₄	HCl	KCl	NaCl	KBr
2	1.63	—	4.41	2.49	1.87	2.44
4	1.67	0.162	4.87	2.23	1.71	2.55
8	1.68	0.156	4.43	2.1	1.6	2.28
16	1.72	0.151	4.72	1.94	1.4	2.38
32	1.82	0.151	5.29	1.87	1.43	2.41
64	1.88	0.158	—	1.72	1.38	2.72

Более рациональной является поправка Крауса и Брея (1913):

$$\frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = K + D(C\alpha)^m,$$

где D и m—эмпирические константы и C—концентрация. Если C мало, то вторым членом справа можно пренебречь, и тогда получается обычный закон разведения. При больших концентрациях пренебрегаем K и, логарифмируя оставшееся, получим

$$\lg \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \lg D + m \lg (C\alpha)$$

Это уравнение прямой, из которого графически получим значение m и D. Обычно это дроби несколько меньшие единицы. Формула приложима также и для неводных растворов, где она применяется для определения Δ_{∞} .

Однако, окончательное разрешение вопроса путем эмпирических поправок не может быть достигнуто. Наиболее правильный путь—это установление реального значения понятия „действующая масса“. Этот путь, хотя еще и не приведший к окончательному результату, но уже поставивший теорию электролитической диссоциации на прочный фундамент, намечается ниже в главе об „активности“.

§ 226. Теплоты ионизации.

Если для электролитической диссоциации является в известных пределах справедливым закон действующих масс, то следовательно мы можем приложить сюда и уравнение изохоры

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

где Q будет тепловой эффект ионизации. Он вычисляется по интегрированному уравнению, при чем K_1 и K_2 определяются обычно из электропроводности при двух различных температурах.

Таблица 99.

Теплоты ионизации на моль при $t \sim 25^\circ$.

HCl	+ 2000	HCOOH	— 370
HNO ₃	+ 2800	H ₃ BO ₃	— 3260
H ₂ SO ₄	+ 2300	HCN	— 1130
NaOH	+ 1292	CH ₃ COOH	— 400
NaCl	+ 454	H ₂ CO ₃	— 2800
KJ	+ 916	H ₂ S	— 6060
CuSO ₄	+ 1566	C ₄ H ₆ O ₆	— 1440
AgNO ₃	+ 905	NH ₄ OH	— 890

§ 227. Диссоциация воды.

Константа диссоциации чистой воды играет громадную роль в учете самых разнообразных ионных равновесий. Она определяется из электропроводности чистой воды.

$$\kappa \text{ при } 18^\circ \text{C. равна } 0,0384 \cdot 10^{-6}. \quad \kappa = \eta(l_k + l_a)$$

$$0,0384 \cdot 10^{-6} = \eta(315 + 174). \text{ Откуда } \eta = 0,785 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно число грамм-ионов в литре будет $0,785 \cdot 10^{-7}$.

И так как
$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-},$$

то
$$K_w = (0,785 \cdot 10^{-7})^2 = 0,615 \cdot 10^{-14}.$$

Другие методы дают:

1. Определение электродвижущих сил при $19^\circ \text{C.} \dots 0,64 \cdot 10^{-14}$

" $25^\circ \text{C.} \dots 1,42 \cdot 10^{-14}$

2. Гидролиз эстеров при $25^\circ \text{C.} \dots 1,44 \cdot 10^{-14}$

3. Гидролиз солей при $25^\circ \text{C.} \dots 1,21 \cdot 10^{-14}$

4. Водородные потенциалы при $25^\circ \text{C.} \dots 1,76 \cdot 10^{-14}$.

Как среднюю величину для комнатной температуры будем

брать
$$\dots \dots \dots 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Так как вода диссоциирует с сильным поглощением тепла

$$Q = -14700 + 50t,$$

то ее константа, согласно уравнению изохоры, с повышением температуры сильно увеличивается.

Таблица 100.

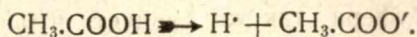
Константа диссоциации воды и температура.

t°	$K_w \cdot 10^{14}$	t°	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,13	80	35,04
10	0,32	90	53,28
20	0,72	99	72,07
30	1,74	100	48,0
40	3,92	156	223,0
50	5,95	218	461,0
60	12,60	306	168,0
70	21,25		

§ 228. Буферные смеси.

Буферной смесью называется раствор смеси соли с ее кислотой или же основанием. Такая смесь обладает способностью стойко удерживать постоянную концентрацию водородного иона, несмотря на выпаривание, разведение, различные кислые и основные прибавки и проч. Рассмотрим механизм действия буферной смеси из ацетата натрия и уксусной кислоты.

Уксусная кислота диссоциирует отчасти на ионы



Уравнение изотермы для нее будет

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\cdot\text{COO}'}}{C_{\text{CH}_3\cdot\text{COOH}}}.$$

Откуда

$$C_{\text{H}^+} = K \frac{C_{\text{CH}_3\cdot\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\cdot\text{COO}'}}.$$

Если прибавим теперь сюда хорошо диссоциированного ацетата натрия, то диссоциация кислоты будет сильно ослаблена, и посему весь анион $\text{CH}_3\text{COO}'$ практически будет происходить из прибавленной соли.

Тогда

$$C_{\text{H}^+} = K \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\cdot\text{COONa}}}.$$

И вообще для любой буферной смеси с постоянной K :

$$C_{\text{H}^+} = K \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Это соотношение называется формулой буферной смеси.

Так как K будет постоянная величина, то концентрация водородного иона данной буферной смеси будет определяться отношением концентрации кислоты к концентрации соли.

Каким же образом буферная смесь поддерживает постоянство C_{H^+} при различных прибавках? Сделаем буферную смесь из 0,1п уксусной кислоты и 0,1п ацетата натрия.

Тогда

$$C_{\text{H}^+} = K \frac{0,1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,74}.$$

Прибавим теперь сюда HCl концентрации 0,01п, т.е. у которой $C_{\text{H}^+} = 10^{-2}$.

Тогда концентрация кислоты станет $0,1 + 0,01 = 0,11$ и соли $0,1 - 0,01 = 0,09$.

Откуда $C_{\text{H}^+} = K \frac{0,11}{0,09} = 10^{-4,65}$, вместо $10^{-4,74}$.

Т. о. даже в случае прибавления большого количества весьма кислой жидкости C_H увеличилось лишь на $0,4 \cdot 10^{-5}$, т.-е. в 500 раз меньше, чем без буферного действия. Те же рассуждения приложимы и для щелочных прибавок.

Однако буферная смесь будет сохранять постоянство C_H понятно не беспредельно.

Способность буфера сохранять постоянство C_H называется его буферностью или емкостью.

Ясно, что емкость тем выше, чем выше концентрации кислоты и соли.

Из формулы буфера так же следует, что если мы будем его разводить, то C_H также останется неизменным, ибо обе концентрации изменятся в одинаковое число раз. До известной степени это справедливо и для выпаривания. Однако здесь может начать играть роль степень диссоциации соли, ибо формула справедлива лишь для $\alpha = 1$ и вообще является „идеальной“.

Буферные смеси бывают самого разнообразного состава в зависимости от их назначения.

Так как малые концентрации водородного иона всегда можно привести путем логарифмирования к виду 10^{-p} , то для обозначения C_H берут только лишь один показатель степени. Это и будет столь популярное у биологов и медиков p_H . Правый столбец таблицы указывает, в каких пределах лежит p_H буферной смеси для данного рецепта.

Таблица 101.
Рецепты буферных смесей.

№	Состав смеси.	p_H
I.	$0,1n \text{ HCl} + 0,1n \text{ KCl}$	1,0 — 2,2
II.	$0,1n \text{ HCl} + 0,1n \text{ KOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	2,2 — 3,8
III.	$0,1n \text{ NaOH} + 0,1n \text{ KOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	4,0 — 6,2
IV.	$0,1n \text{ NaOH} + 0,1n \text{ KH}_2\text{PO}_4$	6,2 — 8,0
V.	$0,1n \text{ NaOH} + 0,1n \text{ B(OH)}_3 + 0,1n \text{ KCl}$	8,0 — 10,0
VI.	$0,1n \text{ HCl} + 0,1n \text{ NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + 0,1n \text{ NaCl}$	1,04 — 4,0
VII.	$0,1n \text{ NaOH} + 0,1n \text{ NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + 0,1n \text{ NaCl}$	8,24 — 10,48
VIII.	$\frac{1}{15}n \text{ KH}_2\text{PO}_4 + \frac{1}{15}n \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,0 — 8,0
IX.	$0,1n \text{ Na-цитрат} + 0,1n \text{ HCl}$	2,97 — 4,96
X.	$0,1n \text{ Na-цитрат} + 0,1n \text{ NaOH}$	4,96 — 6,3
XI.	$0,1n \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,1n \text{ HCl}$	8,0 — 9,24
XII.	$0,1n \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,1n \text{ NaOH}$	9,24 — 10,0
XIII.	$0,1n \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,1n \text{ B(OH)}_3 + 0,05n \text{ NaCl}$	7,60 — 9,24
XIV.	$0,1n \text{ HCl} + 0,2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,0 — 11,2
XV.	$0,15n \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 0,1n \text{ NaOH}$	11,0 — 12,0
XVI.	$0,05m \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 0,05m \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3,0 — 5,8
XVII.	$0,1m \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0,05m \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5,8 — 9,2

Для того, чтобы приготовить буферную смесь с определенным p_H , часто пользуются готовыми таблицами, указывающими сколько см.³ какого раствора надо взять, чтобы получить ту или иную p_H .

Буферные смеси имеют очень большое значение и широкое применение. Посредством буферных смесей организм поддерживает постоянное pH в целом ряде своих жидкостей: карбонатным буфером в крови, фосфатным—в моче и т. д.

В химии буферные смеси используются двояким способом—при колориметрическом определении pH и при исследованиях скорости химической реакции для замедления быстро идущих реакций. Колориметрическое определение pH производится посредством сравнения окраски соответствующего индикатора в испытуемой жидкости с окраской того же индикатора в буферной смеси с известным pH .

При кинетических исследованиях применяют буферы статические и кинетические.

Статические буферы фиксируют быстро устанавливающееся равновесие, поддерживая реагирующий компонент на малой постоянной концентрации. Напр. омыление $(CH_3)_2C_2O_4$ в щелочной среде идет моментально. Если же прибавить буфер $NH_4OH + NH_4Cl$ то он дает лишь малую постоянную концентрацию OH' .

Кинетические буферы поглощают или выделяют какое либо вещество с той же скоростью, что и главный процесс, т.-е. ведут самостоятельную реакцию той же скорости, что и регулируемая. Напр. при омылении $(CH_3)_2C_2O_4$ или $HCOONH_3$ образуется водородный ион, усложняющий процесс омыления. В присутствии буфера $KJ + KJO_3$ водородный ион связывается, и вместо него выделяется иод, не влияющий на основной процесс.

§ 229. Изогидрия (Аррениус. 1887).

Если мы смешаем два каких-либо весьма разбавленных раствора то в силу полной диссоциации свойства полученной смеси могут быть легко вычислены по принципу простой аддитивности. Так, напр., электропроводность такой смеси будет некоторой средней величиной из электропроводностей составных частей при любых соотношениях последних. Т.-е. если κ —электропроводность смеси, κ_1 и κ_2 —составных частей, имеющих объемы v_1 и v_2 , то

$$\kappa = \kappa_1 \frac{v_1}{v_1 + v_2} + \kappa_2 \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

При некоторых средних концентрациях, когда полной диссоциации нет и когда $\alpha < 1$, такой аддитивности уже не наблюдается, и всякая прибавка, вообще говоря, влияет на степень диссоциации. Если мы прибавляем к данному электролиту концентрации C другой, имеющий общий с ним ион, то степень диссоциации, согласно закону действующих масс, у обоих уменьшается. Если у первого электролита KA константа равновесия была

$$K = \frac{C_K \cdot C_A}{C_{KA}},$$

и концентрация равнялась $C_A + C_{KA}$, и мы прибавили к нему электролита KA_1 , то концентрация катиона стала

$$C_{K'} + C_K'',$$

где C_K' есть изменившаяся концентрация катиона начального электролита, и C_K'' — концентрация катиона прибавки. И тогда

$$K = \frac{(C_K' + C_K'') C_A'}{C_{KA}'},$$

при чем $C_A' + C_{KA}'$ по прежнему равно C и кроме того $C_{KA}' > C_{KA}$, $C_A > C_A'$.

Электропроводность такой смеси в общем случае не будет соответствовать некоторой средней величине из электропроводностей составных частей.

Однако в некоторых случаях можно подобрать такие концентрации, что при смешении двух растворов, несмотря на различные степени диссоциации, все же будет соблюдаться принцип аддитивности.

Пусть общий ион будет H^+ . Тогда до смешения для одного раствора объема v_1 имеем

$$C_H = \frac{N_H}{v_1}; C_A = \frac{N_A}{v_1} \text{ и } C_{HA} = \frac{N_{HA}}{v_1}.$$

Откуда

$$K_1 = \frac{N_H}{v_1} \cdot \frac{N_A}{v_1} \cdot \frac{v_1}{N_{HA}} \dots \dots \dots (1)$$

где N — число молей в объеме v_1 .

Для другого раствора объема v_2 :

$$K_2 = \frac{N_H'}{v_2} \cdot \frac{N_A'}{v_2} \cdot \frac{v_2}{N_{HA}'},$$

где N' — число молей в объеме v_2 .

После смешения объем будет $v_1 + v_2$, число граммоионов H^+ будет $N_H + N_H'$, число граммоионов A будет N_A' — несколько меньшее, чем N_A' , и число молей недиссоциированной HA будет N_{HA}' — несколько большее, чем N_{HA}' .

Тогда после смешения

$$K_1 = \frac{N_H + N_H'}{v_1 + v_2} \cdot \frac{N_A}{v_1 + v_2} \cdot \frac{v_1 + v_2}{N_{HA}'}$$

Если мы теперь выберем такие концентрации, чтобы при смешении не изменилась степень диссоциации, т.е. чтобы концентрации аниона и недиссоциированной части были прежними, то тогда

$$K_1 = \frac{N_H + N_H'}{v_1 + v_2} \cdot \frac{N_A}{v_1} \cdot \frac{v_1}{N_{HA}'}$$

Сравнивая полученное выражение для K_1 с формулой (1), мы видим, что это возможно только в том случае, если

$$\frac{N_H + N_H'}{v_1 + v_2} = \frac{N_H}{v_1}.$$

Откуда легко получается

$$\frac{N_H}{v_1} = \frac{N_H'}{v_2}. \text{ Т.-е. } \underline{C_H = C_H'}.$$

Т. о. два электролита могут быть смешаны в любых пропорциях без изменения степени их диссоциации лишь в том случае, если они имеют одинаковые концентрации общего иона. Такие растворы называются изогидричными.

Изогидричные растворы имеют одинаковые концентрации общего иона.

Если при смешении у них не изменяются степени диссоциации, то следовательно не изменилась и частичная электропроводность каждого, и тогда к ним приложима формула аддитивности (стр. 443) Т.-е. степень диссоциации таких растворов не зависит от разбавления.

Т а б л и ц а 102.
Изогидричные растворы.

см. $^3\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ $\kappa = 12,18 \cdot 10^{-8}$	см. ^3HCl $\kappa = 14,54 \cdot 10^{-8}$	$\kappa \cdot 10^8$	
		Набл.	Вычислен.
10	1	12·37	12·39
10	4	12·87	12·85
10	7	13·18	13·15
10	15	13·58	13·59
5	10	13·81	13·76
1	10	14·34	14·33

Если α_1 и α_2 суть степени диссоциации таких растворов, и если α_1 не изменяется после смешения, то

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)v_1} \text{ и } K_1 = \frac{\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_1)(v_1 + v_2)};$$

Т.-е.

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{v_1 + v_2} = \frac{\alpha_1}{v_1}.$$

Откуда

$$\frac{\alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha_2}{v_2}.$$

Так как $v = \frac{1}{C}$; то

$$\alpha_1 C_1 = \alpha_2 C_2.$$

Тогда

$$K_1 = \frac{(\alpha_1 C_1)^2}{(1 - \alpha_1)C_1} \text{ и } K_2 = \frac{(\alpha_2 C_2)^2}{(1 - \alpha_2)C_2}.$$

Откуда

$$K_1(1 - \alpha_1)C_1 = K_2(1 - \alpha_2)C_2,$$

и если α_1 и α_2 очень малы, то пренебрегая ими как слагаемыми, получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_2}{C_1}.$$

Так что в случае очень слабых электролитов концентрации изогидричных растворов обратно пропорциональны константам диссоциации.

Для того, чтобы данные растворы были изогидричны, необходимо, конечно, кроме одинаковой концентрации общего иона, чтобы подвижности ионов не изменялись при смешении и чтобы необщие ионы не вступали бы в реакцию, давая комплексы. Если при соблюдении первых двух условий изогидрия все же не имеет места, то мы заключаем об образовании комплексов из необщих ионов.

Обычно это проверяется таким образом, что берутся две жидкости порознь изогидричные с третьей. Они должны быть в таком случае изогидричны и между собой. При отсутствии изогидрии происходит или перемена подвижностей, или комплексобразование.

Электропроводность смеси изогидричных жидкостей изменяется весьма сильно с разбавлением, что может быть применено в качестве метода установления степени чистоты данной кислоты. Постоянство константы диссоциации при различных концентрациях подтверждает однородность данного препарата.

Если мы будем смешивать неизогидричные растворы электролитов с общим ионом, то они изменяют свои степени диссоциации.

Пусть один электролит будет HA_1 с константой K_1 и второй HA_2 с константой K_2 . После смешения концентрация первого C_1 , второго C_2 и степени диссоциации α_1 и α_2 . Тогда:

$$C_H = \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2; C_{A1} = \alpha_1 C_1 \text{ и } C_{A2} = \alpha_2 C_2.$$

$$K_1 = \frac{(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2) \cdot \alpha_1 C_1}{(1 - \alpha_1) C_1}; K_2 = \frac{(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2) \alpha_2 C_2}{(1 - \alpha_2) C_2}.$$

Деля первое на второе, получим:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2}$$

и пренебрегая малыми α_1 и α_2 , как слагаемыми, имеем:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}.$$

Степени диссоциации электролитов с общим ионом в смеси пропорциональны их константам диссоциации.

Если мы смешиваем сильный электролит со слабым, то для слабого

$$K_1 = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)}{1 - \alpha_1}.$$

Пренебрегая здесь малой α_1 как слагаемым, и считая для сильно-го $\alpha_2 = 1$, получим

$$K_1 = \alpha_1^2 C_1 + \alpha_1 C_2.$$

Вторая степень α_1 будет очень мала сравнительно с первой, и посему первым членом также можем пренебречь. Тогда

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{C_2}.$$

Степень диссоциации слабого электролита в смеси с сильным прямо пропорциональна своей константе диссоциации и обратно пропорциональна концентрации прибавляемого электролита.

Если первичные коэффициенты обоих электролитов были β_1 и β_2 и стали α_1 и α_2 , то

$$K_1 = \frac{\beta_1^2 C_1}{1 - \beta_1} = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)}{1 - \alpha_1}.$$

Так как $\alpha_2 = \frac{\alpha_1 K_2}{K_1}$, то

$$K_1 = \frac{\alpha_1 \left(\alpha_1 C_1 + \frac{\alpha_1 K_2 \cdot C_2}{K_1} \right)}{1 - \alpha_1} = \alpha_1^2 C_1 \frac{\left(1 + \frac{K_2 C_2}{K_1 C_1} \right)}{1 - \alpha_1}.$$

Пренебрегая малыми α_1 и β_1 , получим

$$\frac{\beta_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2 \cdot C_2}{K_1 \cdot C_1}}.$$

Задачи:

1. Если подвижности $\text{Na}^+ = 43,5$; $\text{H}^+ = 315$; $\text{OH}^- = 174$ и $\text{Cl}^- = 65,5$
1) как велика удельная электропроводность $0,01\text{n NaOH}$? 2) Тоже для смеси $9,9 \text{ см}^3 0,01\text{n HCl}$ и $10,0 \text{ см}^3 0,01\text{n NaOH}$. 3) Смеси $10,0 \text{ см}^3 0,01\text{n HCl}$ и $10,0 \text{ см}^3 0,01\text{n NaOH}$?

Реш.: Считая при таком разбавлении диссоциацию полной, получим:

$$1) \Lambda_\infty = 43,5 + 174 = 217,5; \kappa = \Lambda \eta = 217,5 \cdot 0,00001 = \underline{21,75 \cdot 10^{-4}}.$$

2) При смешении образуется недиссоциированная вода, NaCl и избыток NaOH . Объем смеси $19,9 \text{ см}^3$.

$$\text{Концентрации: 1. для } \text{Na}^+ : \eta = \frac{0,01 \cdot 10}{1000 \cdot 19,9} = 5,02 \cdot 10^{-6}$$

$$2. \text{ для } \text{Cl}^- : \eta = \frac{0,01 \cdot 9,9}{100 \cdot 19,9} = 4,97 \cdot 10^{-6}.$$

$$3. \text{ для } \text{OH}^- : \eta = \frac{0,01 \cdot 0,1}{1000 \cdot 19,9} = 0,05 \cdot 10^{-6}.$$

$$\text{Тогда } x_1 = 5,02 \cdot 10^{-6} \cdot 43,5 = 2,19 \cdot 10^{-4}.$$

$$x_2 = 4,97 \cdot 10^{-6} \cdot 65,6 = 3,26 \cdot 10^{-4}.$$

$$x_3 = 0,05 \cdot 10^{-6} \cdot 174 = 0,09 \cdot 10^{-4}.$$

Электропроводность всего раствора будет суммой этих электропроводностей $\kappa = 5,54 \cdot 10^{-4}$.

3) Если смешать оба раствора по 10 см.³, то общий объем будет 20 см.³ и тогда для Na': $\eta = \frac{0,01 \cdot 10}{1000 \cdot 20} = 5,00 \cdot 10^{-6}$ и для Cl' тоже.

Откуда:

$$x_1 = 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot 43,5 = 2,18 \cdot 10^{-4}; \quad x_2 = 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot 65,5 = 3,27 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Общая } \kappa = 5 \cdot 45 \cdot 10^{-4}.$$

2. Удельная электропроводность раствора KJ равна 0,8900 и KCl той же концентрации 1,8653. Приготовлен раствор, содержащий обе соли той же общей концентрации. Его удельная электропроводность равна 0,9845. Сколько % KCl в общем количестве солей в растворе?

$$\text{Реш.: } x_1 = 0,8900; \quad x_2 = 1,8653; \quad x_3 = 0,9845.$$

Если раствор содержит $x\%$ KCl на 1% общей концентрации, то

$$x_3 = x \cdot x_2 + (1 - x) x_1; \quad 0,9845 = x \cdot 1,8653 + (1 - x) \cdot 0,8900.$$

Откуда $x = 0,0968$. Т.е. $\% \text{ KCl} = 9,68$.

3. Константа диссоциации $\text{NH}_4\text{OH} = 2,3 \cdot 10^{-5}$. Какова концентрация OH' децинормального раствора? То же, если прибавить туда 1 гр. NH_4Cl на литр раствора?

$$\text{Реш.: } K = \frac{C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{OH}'}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}; \quad 2,3 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

Откуда

$$x = 0,0015 \text{ граммоионов.}$$

Прибавление NH_4Cl вызовет уменьшение $C_{\text{NH}_4'}$, так что $C_{\text{NH}_4'}$ после прибавки можно считать равной концентрации прибавляемой соли, т.е. $\frac{1}{53,5} = 0,01869$ граммоионов в литре. $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ будет теперь 0,1, ибо диссоциация будет ничтожна. Тогда

$$2,3 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01869 \cdot C_{\text{OH}'}}{0,1}$$

Откуда $C_{\text{OH}'} = 0,000123$ граммоионов в литре.

4. В литре воды растворено 0,1 моля лимонной кислоты ($K_1 = 8,2 \cdot 10^{-4}$), в другом литре — 0,1 моля янтарной ($K_2 = 6,6 \cdot 10^{-5}$). Какова концентрация H' , $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7'$ и $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4'$, если растворить 0,1 моля янтарной и 0,1 моля лимонной в одном литре воды? В какой концентрации лимонная кислота будет иметь ту же $C_{\text{H}'}$, что и 0,1 молярная янтарная кислота?

$$\begin{aligned}\text{Реш.: } K &= \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}'} }{C_{\text{HA}}} ; 8,2 \cdot 10^{-4} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Л}'} }{0,1 - C_{\text{Л}'} } ; 6,6 \cdot 10^{-5} = \\ &= \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Я}'} }{0,1 - C_{\text{Я}'} } ; C_{\text{H}^+} = C_{\text{Л}'} + C_{\text{Я}'}.\end{aligned}$$

При решении этих трех уравнений получится кубическое уравнение. Ради упрощения пренебрежем малыми $C_{\text{Л}'}'$ и $C_{\text{Я}'}'$ как слагаемыми в знаменателях. Тогда:

$$8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Л}'}'; 6,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Я}'}'.$$

Исключая C_{H^+} , получим

$$\frac{8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{C_{\text{Л}'}'} = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{C_{\text{Я}'}'} \text{ и } \frac{8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{C_{\text{Л}'}'} = C_{\text{Л}'}' + C_{\text{Я}'}'.$$

Исключая $C_{\text{Я}'}'$, имеем

$$C_{\text{Л}'}' = \sqrt{\frac{0,1 (8,2 \cdot 10^{-4})^2}{8,2 \cdot 10^{-4} + 6,6 \cdot 10^{-5}}} = \underline{0,0087}; C_{\text{Я}'}' = \underline{0,0007} \text{ и } C_{\text{H}^+} = \underline{0,0094}.$$

5. В кислой минеральной воде общее содержание свободной и связанной CO_2 равно 0,620 гр. в литре, свободного и связанного $\text{H}_2\text{S} = 0,018$ гр. и $\text{Na}_2\text{O} = 0,279$ гр. Каковы концентрации свободной H_2CO_3 и свободного H_2S , если константы их диссоциации равны $3,04 \cdot 10^{-7}$ и $5,7 \cdot 10^{-8}$?

Реш.: $\text{CO}_2 = 44$; $\text{H}_2\text{S} = 34$ и $\text{Na}_2\text{O} = 62$.

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3'} = \frac{0,62}{44}; C_{\text{H}_2\text{S}} + C_{\text{HS}'} = \frac{0,018}{34};$$

$$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{HCO}_3'} + C_{\text{HS}'} = \frac{0,279 \cdot 2}{62}.$$

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3'}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \text{ и } K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HS}'}}{C_{\text{H}_2\text{S}}}.$$

Исключая из них C_{H^+} , получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{HCO}_3'} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot C_{\text{HS}'}}.$$

Т. о. имеем четыре уравнения с четырьмя неизвестными. Так как H_2S диссоциирован очень слабо и его кроме того очень мало сравнительно с CO_2 , то $C_{\text{HS}'}$ как слагаемым сравнительно с $C_{\text{HCO}_3'}$ пренебрегаем. Тогда:

$$C_{\text{HCO}_3'} = \frac{0,279 \cdot 2}{62} = 0,009.$$

И свободная CO_2 , т. е.

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{0,62}{44} - 0,009 = \underline{0,0051}.$$

Подставляя эти данные в последнее уравнение, имеем

$$\frac{3,04 \cdot 10^{-7}}{5,7 \cdot 10^{-8}} = \frac{0,009 \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}}{0,0051 \cdot C_{\text{HS}}'}. \text{ Т.е. } \frac{C_{\text{HS}}'}{C_{\text{H}_2\text{S}}} = 0,33.$$

Выше имеем сумму их $= \frac{0,018}{34}$. Решая два уравнения с двумя неизвестными, получим

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,000398.$$

6. Какова концентрация раствора гликолевой кислоты изогидричного с 0,1n раствором уксусной кислоты, если $K_1 = 15 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$?

Реш.: $\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_2}{C_1}; \frac{15 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,1}{C_1}; \underline{C_1 = 0,012}.$

7. Какие объемы и концентрации уксусной и бензойной кислоты надо взять, чтобы приготовить 1 литр смеси, содержащей по 0,1 моля каждой кислоты без изменения степени их диссоциации, если $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$. $K_2 = 6,0 \cdot 10^{-5}$?

Реш.: $\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_2}{C_1}; C_1 = \frac{0,1}{v_1}; C_2 = \frac{0,1}{v_2}; v_1 + v_2 = 1,0$
 $\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,1 \cdot v_1}{v_2 \cdot 0,1} = \frac{1,0 - v_2}{v_2}.$

Откуда $\underline{v_2 = 0,769 \text{ л. } v_1 = 0,231 \text{ л.}}$

$$C_1 = \frac{0,1}{0,231} = \underline{0,4329; C_2 = 0,13}.$$

8. Раствор $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ концентрации 0,001 n имеет $\Lambda = 75,2$. Подвижности $\text{Na}^+ = 44,4$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- = 33,7$. Какова концентрация изогидричного раствора уксусной кислоты?

Реш.: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{75,2}{78,1} = 0,962.$

Тогда $\alpha \cdot C = 0,000962$, и так как $\alpha_1 C_1 = \alpha_2 C_2$, то

$$K = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = \frac{(\alpha_1 C_1)^2}{(1 - \alpha_2) C_2}.$$

Пренебрегая малой α_2 , имеем $\underline{C_2 = 0,0514}.$

9. Уксусная кислота ($C = 0,02$) смешана с равным объемом циануксусной кислоты той же концентрации. Их константы диссоциации $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $370 \cdot 10^{-5}$. Удельные электропроводности чистых кислот ($C = 0,01$) равны 0,143 и 1,57. Какова электропроводность смеси?

Реш.: $\alpha_1 = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_\infty}; \alpha_2 = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_\infty}; \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}.$

Отношение коэффициентов получим из формулы

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{1 + \frac{K_2 C_2}{K_1 C_1}};$$

Так как объемы и концентрации одинаковы, то $C_1 = C_2$ и

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{1 + \frac{370}{1,8}} = 14,4 \text{ для } \text{CH}_3.\text{COOH}.$$

$$\sqrt{1 + \frac{1,8}{370}} = 1,0048 \text{ для } \text{CN}.\text{CH}_2.\text{COOH}.$$

$$\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = 14,4; \frac{0,143}{\Lambda_2} = 14,4; \Lambda_2 = 0,00993.$$

Аналогично для циануксусной $\frac{1,57}{\Lambda_2} = 1,0048. \Lambda_2 = 1,562.$

Общая электропроводность для 0,01n раствора будет

$$0,00993 + 1,562 = 1,57193 \text{ и для } 0,02 \text{ n} = \underline{3,144}.$$

10. В каких пропорциях надо смешать 0,01 n уксусную кислоту и 0,01n бензойную, чтобы получить максимальную концентрацию C_{H^+} ? $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 6,0 \cdot 10^{-5}.$

Реш.: $\text{C}_{\text{H}^+} = \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2.$ Если взять на 1 литр уксусной x литров бензойной, то v смеси будет $1 + x.$ Тогда

$$C_1 = \frac{0,01}{1+x} \text{ и } C_2 = \frac{0,01 \cdot x}{1+x}. \quad K_1 = \frac{\alpha_1^2 C_1}{(1-\alpha_1)}.$$

Пренебрегая малой α_1 , получим $K_1 = \alpha_1^2 C_1;$

$$\text{Тогда } \alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{C_1}} = \sqrt{\frac{K_1 (1+x)}{0,01}}; \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2 (1+x)}{0,01 x}}.$$

$$\text{C}_{\text{H}^+} = \frac{0,01}{1+x} \sqrt{\frac{K_1 (1+x)}{0,01}} + \frac{0,01 x}{1+x} \sqrt{\frac{K_2 (1+x)}{0,01 x}}.$$

Подводя коэффициенты под корень и сокращая, имеем

$$\text{C}_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_1 \cdot 0,01}{1+x}} + \sqrt{\frac{K_2 \cdot 0,01 x}{1+x}}$$

или

$$\text{C}_{\text{H}^+} = 0,1 \frac{K_1^{1/2}}{(1+x)^{1/2}} + 0,1 \frac{(x K_2)^{1/2}}{(1+x)^{1/2}}.$$

Берем первую производную и приравниваем ее нулю.

$$dC_{H^+} = 0,1 \cdot 1/2 \left(\frac{K_1}{1+x} \right)^{-1/2} d \frac{K_1}{1+x} + 0,1 \cdot 1/2 \left(\frac{K_2 x}{1+x} \right)^{-1/2} d \frac{K_2 x}{1+x}.$$

$$d \frac{K_1}{1+x} = -K_1 \frac{dx}{(1+x)^2}; \quad d \frac{K_2 x}{1+x} = K_2 \frac{dx}{(1+x)^2}.$$

$$dC_{H^+} = -0,05 \left(\frac{K_1}{(1+x)} \right)^{-1/2} K_1 \frac{dx}{(1+x)^2} + 0,05 \left(\frac{K_2 x}{1+x} \right)^{-1/2} K_2 \frac{dx}{(1+x)^2}.$$

$$\frac{dC_{H^+}}{dx} = 0,05 \frac{K_2^{1/2}}{x^{1/2} (1+x)^{1.5}} - 0,05 \frac{K_1^{1/2}}{(1+x)^{1.5}} = 0.$$

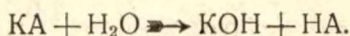
Откуда

$$x = \frac{K_2}{K_1} = \frac{6,0 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \underline{3,33}.$$

Т. о. объемы растворов при экстремуме должны относиться как 1:3,33. Если взять вторую производную и подставить в нее $x = K_2/K_1$, то получится отрицательная величина, т. е. выведенное условие является максимумом.

§ 230. Гидролиз.

Если один из ионов данной соли дает с одним из ионов растворителя мало диссоциированную молекулу, то такая соль при растворении отчасти разлагается на соответственные основание и кислоту. Явление вообще носит название сольволиза, в случае же водных растворов говорят о гидролизе.



Согласно определению или одно, или оба вещества, стоящие в правой части, должны быть весьма слабыми электролитами. В первом случае реакция раствора обуславливается природой сильного электролита, во втором—она будет почти нейтральна.

Гидролитическое равновесие подчиняется закону действующих масс и посему:

$$\frac{C_{KOH} \cdot C_{HA}}{C_{KA}} = K \cdot C_{H_2O} = K_h.$$

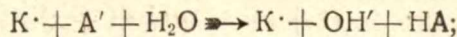
Величина K_h называется гидролитической константой.

Если из одного моля соли h молей подверглись расщеплению, то

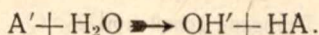
$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)v}.$$

Величина h называется степенью гидролиза.

I. Соль слабой кислоты. Растворим 1 моль соли KA в v литрах воды. Тогда:



Или сокращая одинаковые ионы справа и слева:



Если степень гидролиза h , то

$$C_{HA} = \frac{h}{v}; C_{OH'} = \frac{h}{v}; C_{KA} = \frac{1-h}{v} \text{ и } C_{A'} = \frac{1-h}{v}.$$

Откуда
$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)v}.$$

Определим теперь C_{H^+} из уравнения изотермы для H_2O и уравнения изотермы для кислоты и сравним.

$$\text{Константа диссоциации воды } K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH'} = C_{H^+} \cdot \frac{h}{v};$$

Откуда
$$C_{H^+} = \frac{K_w \cdot v}{h}.$$

И константа диссоциации кислоты

$$K_s = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A'}}{C_{HA}} = \frac{C_{H^+} \cdot (1-h)v}{v \cdot h} = \frac{C_{H^+}(1-h)}{h};$$

Откуда
$$C_{H^+} = \frac{K_s h}{1-h}.$$

Сравнивая оба C_{H^+} , получим:

$$\frac{K_w \cdot v}{h} = \frac{K_s \cdot h}{1-h}; \text{ или } \frac{K_w}{K_s} = \frac{h^2}{(1-h)v}, \text{ т.е. } \underline{\underline{\frac{K_w}{K_s} = K_h}}.$$

Следовательно, гидролитическая константа может быть вычислена из константы диссоциации воды и константы диссоциации малодиссоциированного продукта.

Решая последнее уравнение относительно h , получим:

$$K_w(1-h)v = h^2 K_s; h^2 + \frac{K_w hv}{K_s} - \frac{K_w v}{K_s} = 0.$$

$$h = -\frac{K_w v}{2K_s} \pm \sqrt{\frac{v^2 (K_w)^2}{4 (K_s)^2} + \frac{K_w \cdot v}{K_s}}.$$

Обычно K_s значительно больше K_w , так что $\frac{K_w}{K_s}$ есть очень малая дробь. Тогда можем пренебречь, как слагаемым, первым членом и первым членом подкоренного выражения. Беря только положительное значение, получим:

$$\underline{\underline{h = \sqrt{\frac{K_w v}{K_s}}}}.$$

Т. о. степень гидролиза может быть вычислена из константы для воды, константы слабого продукта и концентрации.

Таблица 103.
Гидролиз солей при 25° С.

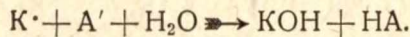
Соль	v	h ⁰ / ₀
MgCO ₃	5	0,0047
NaC ₂ H ₃ O ₂	10,5	0,008
NH ₄ Cl	32	0,011
CuSO ₄	5	0,057
HgCl ₂	16	0,26
NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	10	0,37
KCN	10	0,96
PbCl ₂	46	1,3
Na ₂ CO ₃	5,31	1,90
FeCl ₃	6,67	2,0
C ₆ H ₅ NH ₂ .HCl	32	2,51
AlCl ₃	1024	4,5
C ₆ H ₅ NH ₂ .C ₂ H ₄ O ₂	39	51,3
Na ₂ S	10	86,4

Таблица 104.
Влияние концентрации на гидролиз Na₂SiO₃ при 30° С.

v	h	K _h
3,3	9,92	3,64
10	16,18	3,12
20	18,40	2,08
50	22,81	1,35
100	28,43	1,13.10 ⁻³

2. Соль слабой кислоты и слабого основания.

Аналогично предыдущему случаю:



$$C_{HA} = \frac{h}{v}; \quad C_{KOH} = \frac{h}{v}; \quad C_{KA} = \frac{1-h}{v}; \quad C_{A'} = \frac{1-h}{v} = C_{K'}.$$

$$K_w = C_H \cdot C_{OH'}; \quad K_{HA} = \frac{C_H \cdot C_{A'}}{C_{HA}}; \quad K_{KOH} = \frac{C_{K'} \cdot C_{OH'}}{C_{KOH}}.$$

Перемножая два последних уравнения друг на друга, получим:

$$K_{HA} \cdot K_{KOH} = \frac{C_H \cdot C_{A'} \cdot C_{K'} \cdot C_{OH'}}{C_{HA} \cdot C_{KOH}}.$$

Подставляя K_w и значения концентраций, имеем:

$$K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{КОН}} = \frac{K_w(1-h)^2}{h^2} \quad \text{Откуда} \quad \frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{КОН}}}.$$

Если оба продукта гидролиза слабые электролиты, то степень гидролиза не зависит от концентрации, а лишь от констант диссоциации воды и продуктов гидролиза.

По двум выведенным формулам гидролиз может быть рассчитан и для любой температуры при подстановке соответствующего значения для K_w , сильно с температурой увеличивающейся. Другие константы от температуры зависят мало, и потому их влияние здесь незначительно.

Таблица 105.
Гидролиз и температура.

KCN при $v = 19.63$			$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$		
t°	$K_w \cdot 10^{14}$	$h\%$	t°	$K_w \cdot 10^{14}$	$h\%$
10.3	0.32	1.48	20	0.72	0.45
25.05	1.0	1.73	100	48.0	4.61
41.08	3.92	1.98	156	223.0	17.97
42.5	4.0	2.11	218	461.0	52.6
			306	168.0	91.5

Кроме вычисления из констант диссоциации, гидролиз может быть определен экспериментально: измерением концентраций образовавшихся H^+ и OH^- их каталитическим действием или электрометрично, измерением электропроводности системы, криоскопическим путем, измерением коэффициента распределения продуктов гидролиза между двумя несмешивающимися растворителями и проч.

Задачи:

1. Какова степень гидролиза 0,01н NaCN, если $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$? Каковы концентрации NaHO, HCN и негидролизованного NaCN?

Реш.:
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_s} \cdot v} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 100}{7,2 \cdot 10^{-10}}} = 0,0372.$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{h}{v} = \frac{0,000372}{100} \text{ моля в литре} = C_{\text{HCN}}.$$

$$C_{\text{NaCN}} = \frac{1-h}{v} = \frac{0,009628}{100} \text{ м. в л.}$$

2. Какова концентрация H^+ нормального раствора NH_4Cl , если K для $\text{NH}_4\text{OH} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ и $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$?

Реш.:
$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}; K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Исключая $C_{OH'}$, получим

$$K_{NH_4OH} = \frac{C_{NH_4'} \cdot K_w}{C_{NH_4OH} \cdot C_{H'}}$$

Согласно условию задачи $C_{NH_4'} = 1$, и $C_{H'} = C_{NH_4OH}$. Подставляя, получим

$$K_{NH_4OH} = \frac{1 \cdot K_w}{C_{H'}^2};$$

$$\text{Откуда } C_{H'} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-5}}} = 2,08 \cdot 10^{-5}.$$

3. Раствор соды ($C = 0,238$) имеет $C_{OH'} = 0,00338$. Его $\alpha = 74\%$. Найти вторую константу диссоциации H_2CO_3 , если $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

$$\text{Реш.: } K = \frac{C_{H'} \cdot C_{CO_3''}}{C_{HCO_3'}}; K_w = C_{H'} \cdot C_{OH'}; K = \frac{K_w \cdot C_{CO_3''}}{C_{OH'} \cdot C_{HCO_3'}}.$$

Так как $CO_3'' + H_2O \rightleftharpoons OH' + HCO_3'$, то $C_{OH'} = C_{HCO_3'}$.

И если $\alpha = 0,74$, то $C_{CO_3''} = 0,0238 \cdot 0,74 = 0,0176$.

$$\text{Откуда } K = \frac{10^{-14} \cdot 0,0176}{0,00338^2} = 1,543 \cdot 10^{-11}.$$

4. Сколько свободной уксусной кислоты и аммиака в 1 литре 0,1п раствора $NH_4C_2H_3O_2$ при $40^\circ C$, если $K_w = 3 \cdot 10^{-14}$ и $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$.

$$\text{Реш.: } \frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_1 \cdot K_2} = \frac{3 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 2,3 \cdot 10^{-10}} = 0,724 \cdot 10^{-4}.$$

Откуда $h = 0,851 \cdot 10^{-2}$.

Из 1 моля получится $0,851 \cdot 10^{-2}$ молей уксусной кислоты, и из 0,1 моля получим $0,851 \cdot 10^{-3}$ молей как CH_3COOH , так и NH_4OH .

§ 231. Произведение растворимости.

Концентрация электролита в его насыщенном растворе называется его р а с т в о р и м о с т ью. Произведение концентраций отдельных ионов в насыщенном растворе назыв. произведением растворимости.

$$L = C_K \cdot C_A'.$$

Таблица 106.

Произведение растворимости $25^\circ C$. и $18^\circ C$.

Электролит	L	Электролит	L
$KHC_2H_3O_6^*$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$Mg(OH)_2^*$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$CaSO_4^*$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CrO_4	$2,6 \cdot 10^{-12}$
$SrSO_4$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$AgBr$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$3,7 \cdot 10^{-15}$
PbJ_2	$1,4 \cdot 10^{-8}$	AgJ	$1,1 \cdot 10^{-16}$
$PbSO_4^*$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	Hg_2Cl_2	$3,5 \cdot 10^{-18}$
$CaCO_3$	$0,87 \cdot 10^{-8}$	FeS^*	$3,7 \cdot 10^{-19}$
$BaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	CdS^*	$5,0 \cdot 10^{-29}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2,57 \cdot 10^{-9}$	CuS^*	$8,5 \cdot 10^{-46}$
$AgCl$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
$BaSO_4$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-54}$

Если мы к ненасыщенному раствору какого-либо электролита будем прибавлять другой электролит, имеющий общий с ним ион, то концентрация этого иона будет увеличиваться и в то же время будет увеличиваться произведение концентраций ионов первого электролита. Когда эта величина достигнет значения произведения растворимости, то малейшая прибавка общего иона вызовет выпадение части соли в осадок.

Если электролит имеет концентрацию насыщенного раствора C_1 и коэффициент диссоциации α_1 , то его произведение растворимости

$$L = C_1 \alpha_1 \cdot C_1 \alpha_1 = C_1^2 \cdot \alpha_1^2.$$

Прибавка нового электролита в количестве x молей вызовет выпадение части первого электролита в осадок и, следовательно, понижение его концентрации до C_2 , и коэффициента диссоциации до α_2 . Коэффициент диссоциации прибавленного электролита будет также α_2 , ибо у него та же концентрация общего иона. Тогда последняя будет $C_2 \alpha_2 + x \alpha_2$ и концентрация необщего будет $C_2 \alpha_2$. Однако по закону действующих масс произведение растворимости останется прежним.

$$L = C_1^2 \alpha_1^2 = C_2 \alpha_2 (C_2 \alpha_2 + x \alpha_2).$$

Откуда

$$C_2^2 \alpha_2^2 + C_2 \alpha_2^2 x - C_1^2 \alpha_1^2 = 0 \text{ и } C_2 = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + \frac{C_1^2 \alpha_1^2}{\alpha_2^2}}.$$

Пользуясь этим соотношением, мы можем рассчитать концентрацию оставшейся соли по коэффициентам диссоциации и количеству прибавляемого электролита.

Задачи:

1. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgJO_3 равна $12,6 \cdot 10^{-6}$; воды, взятой для приготовления раствора, равна $0,7 \cdot 10^{-6}$. Найти произведение растворимости для AgJO_3 , если $l_{\text{Ag}} = 54,0$ и $l_{\text{JO}_3} = 34,0$?

Реш.: $x = \eta (l_k + l_a)$; $12,6 \cdot 10^{-6} - 0,7 \cdot 10^{-6} = \eta (54,0 + 34,0)$.

Откуда $\eta = 0,1352 \cdot 10^{-6}$. $C_{\text{Ag}} = 0,1352 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 = 0,1352 \cdot 10^{-3}$.

$$L = C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{JO}_3} = (0,1352 \cdot 10^{-3})^2 = \underline{1,82 \cdot 10^{-8}}.$$

2. К 100 см^3 раствора MgCl_2 концентрации $C = 0,25$ прилито 100 см^3 $0,4n$ раствора NH_4OH . Сколько граммов NH_4Cl надо прибавить, чтобы растворить выпавший $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если его $L = 1,2 \cdot 10^{-11}$ и $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$?

Реш.: $K = \frac{C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{OH}}'}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$; $L = C_{\text{Mg}} \cdot C_{\text{OH}}'^2$. Согласно данным задачи,

раствор будет разведен вдвое, т.е. $C_{\text{Mg}} = \frac{0,25}{2} = 0,125$; $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,2$;

Обозначим через x концентрацию NH_4 . Тогда, подставляя, имеем $2,3 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot C_{\text{OH}}'}{0,2}$; и из второй формулы: $1,2 \cdot 10^{-11} = 0,125 \cdot C_{\text{OH}}'^2$.

Исключая $C_{OH'}$, получим $x = 0,566$. В 200 см.^3 (в пятой части литра) молей будет $\frac{0,566}{5}$ и граммов $\frac{0,566}{5} \cdot 53,5 = \underline{6,056 \text{ гр.}}$

3. Осадок $BaSO_4$ промыт 100 см.^3 воды. $L = 1,0 \cdot 10^{-10}$. Сколько растворилось $BaSO_4$, если промывные воды насытились? Сколько растворится, если промывать $0,01n \text{ H}_2SO_4$?

Реш.: $L = C_{Ba''} \cdot C_{SO_4''}$; $C_{Ba''} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ молей в литре. Граммов $BaSO_4 = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 0,0023$ в литре и в $100 \text{ см.}^3 = \underline{0,00023 \text{ гр.}}$

Для $0,01n \text{ H}_2SO_4$ концентрация $SO_4'' = 0,005$. Тогда

$C_{Ba''} \cdot 0,005 = 1,0 \cdot 10^{-10}$; $C_{Ba''} = 2 \cdot 0 \cdot 10^{-8}$; $2 \cdot 0 \cdot 10^{-8} \cdot 233,4 = 466 \cdot 8 \cdot 10^{-8}$ граммов в литре; в 100 см.^3 растворится $\underline{4,668 \cdot 10^{-7} \text{ граммов.}}$

4. Твердый $BaSO_4$ обработан 1 литром $3,5n \text{ K}_2CO_3$, при чем $0,7$ молей $BaSO_4$ превратились в $BaCO_3$. Какова константа равновесия идущей здесь реакции?

Реш.: $BaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + K_2SO_4$. $K = \frac{C_{K_2SO_4}}{C_{K_2CO_3}}$, ибо C_{BaSO_4}

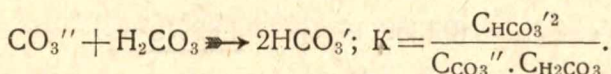
и C_{BaCO_3} входят в константу K . $C_{K_2CO_3} = \frac{3,5}{2} = 1,75$.

Если $BaCO_3$ получилось $0,7$ молей, то столько же получилось и K_2SO_4 . Т.-е. $C_{K_2SO_4} = 0,7$. Тогда K_2CO_3 осталось $1,75 - 0,7 = 1,05$ молей

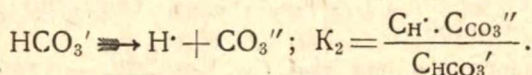
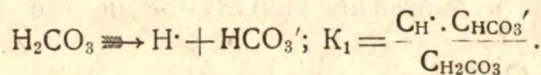
$$K = \frac{0,7}{1,05} = \underline{0,666}.$$

5. Растворимость $CaCO_3$ в чистой воде $1,3 \cdot 10^{-4}$. Какова его растворимость в растворе CO_2 при давлении последней в $0,05 \text{ атм.}$, если коэффициент абсорбции $= 0,04354$ и константы диссоциации H_2CO_3 равны: первая $3,04 \cdot 10^{-7}$ и вторая $1,3 \cdot 10^{-11}$?

Реш.: При растворении $CaCO_3$ в H_2CO_3 идет реакция



Угольная кислота диссоциирует по уравнениям:



Деля K_1 на K_2 , получаем:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{HCO_3'}^2}{C_{H_2CO_3} \cdot C_{CO_3''}}, \text{ т.-е. } = K;$$

$$\text{Откуда } K = \frac{3,04}{1,3 \cdot 10^{-4}}.$$

$$\text{С другой стороны } C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = (1,3 \cdot 10^{-4})^2 = 1,69 \cdot 10^{-8}.$$

Умножая на K , получим

$$\frac{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{HCO}_3^{-}}^2}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-8} \cdot 3,04}{1,3 \cdot 10^{-4}} \dots \dots \dots (1)$$

В системе число катионов должно быть равным числу анионов:

$$2C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{H}^{+}} = C_{\text{HCO}_3^{-}} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}},$$

ибо $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ распадается на Ca^{2+} и 2HCO_3^{-} , и посему, чтобы их уравнивать, надо концентрацию первого умножить на два.

Весьма малыми $C_{\text{H}^{+}}$ и $C_{\text{CO}_3^{2-}}$, как слагаемыми, пренебрегаем, и тогда

$$2C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{HCO}_3^{-}}.$$

Подставляя в (1), получим

$$\frac{4C_{\text{Ca}^{2+}}^3}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-8} \cdot 3,04}{1,3 \cdot 10^{-4}}.$$

$$\text{Согласно условию задачи: } C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,04354 \cdot 0,05.$$

Подставляя в предыдущее, имеем

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \underline{0,00599}.$$

6. Сколько граммов AgBrO_3 выпадет в осадок, если к литру насыщенного раствора прибавить 1,445 гр. AgNO_3 . Растворимость $\text{AgBrO}_3 = 0,0081$ м. в литре и α в этой концентрации $= 0,949$. После прибавки $\alpha = 0,932$?

$$\text{Реш.: } C_2 = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + \frac{C_1^2 \alpha_1^2}{\alpha_2^2}}; \quad x = \frac{1,445}{170} = 0,0085.$$

$$C_2 = -\frac{0,0085}{2} + \sqrt{\frac{0,0085^2}{4} + \frac{0,0081^2 \cdot 0,949^2}{0,932^2}}$$

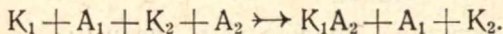
Откуда $C_2 = 0,005045$. Выпало $0,0081 - 0,005045 = 0,003055$ молей, или $0,003055 \cdot 235,8 = \underline{0,720}$ гр.

§ 232. Кондуктометрическое титрование.

Если мы в данной системе будем заменять один из ионов другим, обладающим иной подвижностью, то электропроводность системы будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, большей подвижностью обладает новый ион или меньшей. Ионы воды H^{+} и OH^{-} обладают весьма высокими подвижностями сравнительно с другими ионами, и посему их замена другими вызывает весьма резкое падение электропроводности. Это обстоятельство играет доминирующую роль в так наз. кондуктометрическом титровании.

Последнее состоит в том, что во время обычного титрования какого-либо раствора после каждой порции прибавленного реактива (1 см.³) определяется электропроводность титруемой жидкости, и результаты наносятся на графике (электропроводность—число прибавленных см.³). Путем графического интерполирования можно весьма точно определить количество реактива, эквивалентного титруемому раствору.

Пусть какой-либо электролит K_1A_1 , вступая в реакцию с реактивом K_2A_2 , дает с ним или мало диссоциированное вещество, или осадок K_1A_2 :



Тогда до прибавления реактива электропроводность определялась подвижностями ионов $K_1 + A_1$, после прибавления—подвижностями $K_2 + A_1 +$ остаток K_1 , так как по мере титрования ион K_1 заменяется ионом K_2 .

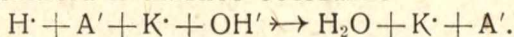
Т. о. изменение электропроводности обуславливается различием подвижностей ионов K_1 и K_2 —чем больше разница в их подвижности, тем сильнее изменится электропроводность, ибо по мере прибавления реактива вместо иона K_1 будет появляться эквивалентное количество иона K_2 . В момент нейтрализации весь ион K_1 будет заменен ионом K_2 , и электропроводность будет определяться подвижностями только ионов K_2 и A_1 . Дальнейшее прибавление реактива даст раствору как ион K_2 , так и ничем теперь не связываемый ион A_2 , что вызовет весьма резкое повышение электропроводности.

Условия будут конечно совершенно аналогичны, если в реакцию будут вступать не K_1 и A_2 , а A_1 и K_2 , давая A_1K_2 , и наконец они будут особенно благоприятны, если оба продукта K_1A_2 и K_2A_1 или мало диссоциированы, или нерастворимы.

Так как нам необходимо создать кроме того возможно большую разницу в подвижностях ионов, участвующих в титровании, то мы обращаем особое внимание на наиболее подвижные H^+ и OH^- и наименее подвижные Li^+ и $C_2H_3O_2^-$: реактивы для титрования мы будем выбирать по возможности с этими ионами.

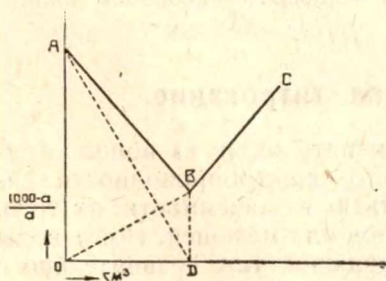
1. Реакции нейтрализации. Так как H^+ и OH^- наиболее подвижные ионы, и кроме того H_2O совершенно недиссоциирована, то титрование кислот щелочами или наоборот представляют из себя весьма благодарный материал для данного метода.

а) Сильная кислота и сильное основание



Если мы будем откладывать на ординате электропроводность (на практике просто отсчеты мостика) и на абсциссе—количество прибавленных см.³ реактива, то электропроводность будет изменяться по линии ABC. Точка A есть электропроводность чистой кислоты HA.

Если мы прибавим 1 см.³ щелочи, то часть H^+ свяжется с OH^- в воду и вместо весьма подвижного H^+ появится мало подвижный катион K^+ —электропроводность понизится.



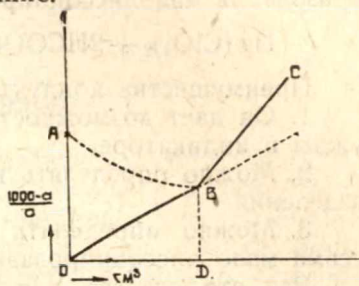
Чертеж 266. Ход кривой электропроводности при нейтрализации сильной кислоты.

По мере прибавления реактива H^+ будет продолжать связываться, и электропроводность будет падать до нейтрального пункта В. Прибавление избытка реактива сейчас же даст резкое повышение электропроводности в силу появления весьма подвижного OH^+ .

Точка В определяется как пересечение прямых АВ и ВС. Количество см.³ ей соответствующих (точка D) и есть количество реактива, эквивалентное титруемой кислоте. Прямая AD есть падение электропроводности кислоты и ОВ—нарастание электропроводности образующейся соли. Так что каждая точка линии АВ складывается из точек прямой AD и ОВ, лежащих на той же ординате. Точки линии ВС суть суммы электропроводностей соли и избытка щелочи.

б) Слабая кислота и сильное основание.

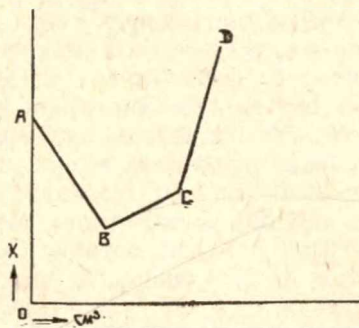
Если титруемая жидкость будет содержать кислоту средней силы (салициловую), то линия АВ будет вогнутая с минимумом еще до наступления нейтрального пункта. Ход ее в данном случае объясняется тем, что по мере нейтрализации иона H^+ кислота диссоциирует дальше и дает новые его количества. Нейтральный пункт здесь определяется как пересечение прямой ОВ, полученной определением электропроводности раствора одной лишь соли из данной кислоты и щелочи, с прямой ВС, которая как и прежде здесь суммируется из электропроводности соли и щелочи.



Чертеж 267. Ход кривой электропроводности при нейтрализации слабой кислоты сильным основанием.

Ход ОВС получается непосредственно при титровании весьма слабых кислот сильными щелочами (борная + NaOH). По линии ОВ электропроводность растет, ибо увеличивается количество соли. После нейтрального пункта электропроводность дает скачек в силу появления свободных OH^+ .

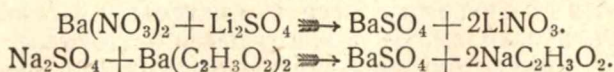
Слабые основания (аммиак) при титровании сильными кислотами дают аналогичную картину. Смесь сильной кислоты со слабой дает такой график (черт. 268).



Чертеж 268. Ход кривой электропроводности при нейтрализации смеси сильной и слабой кислоты.

Здесь точка В соответствует нейтрализации сильной кислоты и точка С—слабой, так что обе кислоты могут быть определены в совместном присутствии.

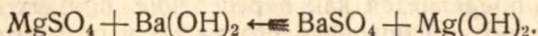
2. Реакции осаждения. Чтобы в данном случае получить резкий перелом в эквивалентном пункте, необходимо выбирать в качестве реактивов такие соли, у которых ион, не участвующий в реакции, обладает наименьшей подвижностью. В силу чего катионы осаждаемых солями Li^+ и анионы—ацетатами.



Так как в первом случае вместо Ba^{++} появляется малоподвижный Li^+ , то электропроводность отчетливо падает. После эквивалентного

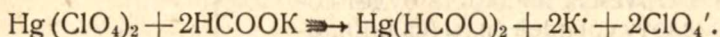
пункта она будет увеличиваться, так как будет повышаться концентрация соли.

Во втором случае SO_4^{2-} замещается на $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ с тем же результатом. Еще лучше, если оба продукта реакции нерастворимы:



Последний метод дает возможность определять Mg в присутствии Са. Минимум кривой электропроводности бывает здесь обычно несколько сглаженным благодаря некоторой растворимости вещества, выпадающего в осадок.

В известных случаях титрование можно провести и в случае образования малодиссоциированной соли. Напр.:



Преимущества кондуктометрического метода:

1. Он дает возможность титровать цветные жидкости, ибо нет нужды в индикаторе.
2. Можно определять некоторые ионы в присутствии других без разделения.
3. Можно определять весьма слабые концентрации веществ весьма мало диссоциированных.

Все это создает для него весьма широкое применение как в технике, так и в физиологии.

Потенциалы.

§ 233. Механизм явления.

Согласно новейшим воззрениям на металлическое состояние компактный кусок металла содержит часть своих атомов в ионизированном состоянии. Если мы поместим палочку металла в раствор его же собственной соли, то под влиянием неизвестных нам причин ионы металла начинают гидратироваться и переходить в раствор. Способность металла посылать в раствор свои ионы называется „электрической упругостью растворения“. Это понятие введено в науку Нернстом (1889) как рабочая гипотеза, объясняющая возникновение потенциалов на границе соприкосновения.

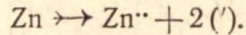
Так как металл при этом теряет заряженные частицы, то он сам заряжается электричеством противоположного знака, т.-е. отрицательным, ибо до этой потери его заряд был нейтральным. В связи с этим жидкость получает положительный заряд, ибо в ней теперь катионов будет больше, чем анионов.

Катионы, находящиеся в жидкости, в свою очередь имеют стремление дегидратироваться и садиться на палочку металла в свободном виде. Это стремление может быть всецело объяснено осмотическим давлением. В конце концов здесь, как и всегда в таких случаях, образуется динамическое равновесие. В один и тот же промежуток времени некоторое количество ионов поступит в раствор и такое же количество осядет на металле. Где будет избыток катионов, на металле или в жидкости, зависит от природы взятого металла, ибо это и определяет его упругость растворения, и от концентрации окружающего электролита, ибо она определяет его осмотическое давление. Если случится так, что упругость растворения будет равна осмотическому давлению, то ни металл, ни жидкость никакого заряда не получат.

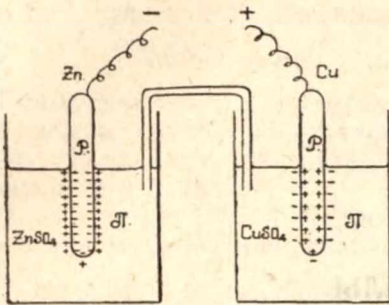
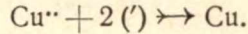
Ионы, поступившие в раствор в избытке или осевшие в избытке на металле, не распределяются равномерно во всей массе данной фазы, а благодаря электростатическому притяжению располагаются в непосредственной близости к поверхности соприкосновения, образуя с противоположными зарядами т. наз. „двойной электрический слой“. Количество избытка ионов весьма мало и не могло бы быть обнаружено обычными аналитическими методами.

Если мы погрузим палочку Zn в нормальный раствор $ZnSO_4$, то Zn при этом зарядится отрицательно, и получится двойной электри-

ческий слой. Т.-е. здесь упругость растворения превосходит осмотическое давление, и следовательно цинк посылает в раствор свои ионы.



Медь, погруженная в нормальный раствор CuSO_4 , заряжается положительно—здесь упругость растворения меньше осмотического давления, и посему ионы меди садятся на металл



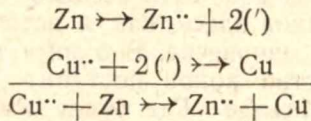
Чертеж 269. Схема элемента Даниеля.

Если мы соединим теперь проводниками оба разноименно наэлектризованных металла и обе разноименно заряженных жидкости, то эти заряды компенсируются, и двойной электрический слой будет разрушен. Для того, чтобы восстановить теперь равновесие, цинк должен будет снова дать часть ионов раствору, и часть ионов меди снова осядет на металле. Однако, благодаря контактам, заряды опять будут сняты, и равновесие снова нарушено. Т. о., все время, покуда металлы и жидкости будут находиться в контакте, будут иметь место два одновременных явления:

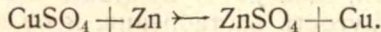
1. В цепи будет течь электрический ток.
2. В сосудах будет иметь место растворение цинка и осаждение меди.

Когда концентрации солей достигнут такой величины, что потенциалы обоих электродов сравняются, то несмотря на контакты прекратится и электрический ток и явления на электродах.

Совершенно очевидно, что протекающий в цепи электрический ток получает энергию от обоих процессов, идущих на электродах. Если мы сложим уравнения электродных процессов, то получим:



или в молекулах:



Эта реакция и есть причина электрического тока в цепи. Согласно законам термодинамики электрическая энергия, здесь получаемая, должна находиться в совершенно определенном соотношении с химической энергией данной реакции.

§ 234. Формула Нерста.

Если в данной цепи будет протекать ток бесконечно малой силы, то в таком случае химическая реакция будет идти обратимым путем, и тогда согласно первому закону термодинамики максимальная работа данной реакции будет точно соответствовать работе, совершаемой электрическим током. Последняя всецело определяется законом

Джауля:

$$Q = J^2 t w,$$

по которому тепло, выделяемое током, прямо пропорционально квадрату силы тока, времени течения тока и сопротивлению цепи. По закону Ома

$$J = \frac{E}{w}; E = Jw.$$

Подставляя в формулу Джауля, получим:

$$Q = EJt.$$

Но Jt , как произведение ампер на секунды, есть количество электричества, протекшее в цепи. Пусть реакция пройдет так, что изменится по молю вещества. Тогда количество протекшего электричества по закону Фарадея будет $96500 n$, если n — число эквивалентов в данном моле. Отсюда

$$Q = E \cdot 96500 n = FnE.$$

Но это и есть максимальная работа реакции:

$$A = RT \ln K = FnE.$$

Последняя, как было рассмотрено в термодинамике, складывается из осмотических работ, совершенных отдельными ингредиентами системы. Если реакция будет идти при постоянной температуре, то на отдельном электроде осмотические силы совершат работу, которая по формуле изотермического процесса будет равна

$$A_1 = RT \ln \frac{\pi}{P},$$

где π — осмотическое давление электромоторно-действующих ионов (а не общее) и P — упругость растворения металла. И так как

$$A_1 = FnE_1, \text{ то } FnE_1 = RT \ln \frac{\pi}{P}.$$

Осмотическое давление ионов в разбавленном растворе пропорционально концентрации

$$\pi = kC_1,$$

где k некоторый постоянный коэффициент пропорциональности. Подставляя в предыдущую формулу и производя преобразования, получим:

$$FnE_1 = RT \ln \frac{kC_1}{P}; E_1 = -\frac{RT}{Fn} \ln \frac{P}{kC_1}.$$

Выделим постоянные величины в один член

$$E_1 = -\frac{RT}{Fn} \ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{Fn} \ln C_1.$$

Обозначая весь первый член через E_0 , получим

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{Fn} \ln C_1.$$

Во втором члене подставим вместо $R = 8,30$ джоулей и $F = 96500$, и переведем \ln в десятичный. Тогда окончательно получим

$$E_1 = E_0 + \frac{8,3 \cdot 2,3}{96500 n} \operatorname{Tlg} C_1, \quad \text{т.-е.} \quad E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} C_1.$$

Значение величины E_0 выясняется из подстановки $C_1 = 1$, тогда $E_1 = E_0$.

Т. о. E_0 есть потенциал металла, погруженного в раствор его соли, ионная концентрация которой равна единице.

Он представляет собой величину вполне определенную для данного металла и по сему называется электролитическим потенциалом.

Выведенная формула дает зависимость потенциала электрода от температуры и ионной концентрации. Потенциал любого другого электрода будет

$$E_2 = E_0' + \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} C_2',$$

и разность потенциалов, т.-е. электродвижущая сила данного элемента будет

$$E = E_2 - E_1 = E_0' - E_0 + \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} \frac{C_2'}{C_1}.$$

Задачи:

1. Фарфоровая трубка обмотана 10 метрами проволоки, имеющей сопротивление 30 ом. Если пропустить через полученную цепь ток в 110 вольт в течение 10 мин., сколько калорий тепла выделится? Сколько тепла выделится в печи, если ввести сопротивление в 10 ом, и сколько бесполезно потеряется в этом сопротивлении? Какова температура печи, если каждый см. проволоки на каждый градус разницы с окружающим пространством теряет в секунду 0,0002 кал.?

Реш. $Q = J^2 t w$; $J^2 = \frac{E^2}{w^2}$; $Q = \frac{E^2}{w} t$ джоулей.

$$Q = \frac{110^2}{30} \cdot 600 \cdot 0,239 = \underline{57840 \text{ калорий}}.$$

Если включить еще 10 ом, то $Q = \frac{110^2}{40} \cdot 600 \cdot 0,239 = \underline{43380}$. Бесполезно потеряется четверть = 10845 кал.

Если температура будет t , то потеря в секунду будет

$$(t - 20) 10000 \cdot 0,0002 \text{ калорий}.$$

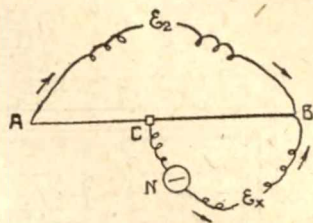
Выделяется же в секунду $= \frac{110^2}{30} 0,239 = 96,4$.

$$(t - 20) 1000 \cdot 0,0002 = 96,4. \quad \text{Откуда } \underline{t = 502^\circ}.$$

§ 235. Методы определения электродвижущих сил.

Из многочисленных методов определения ЭДС, в химии применяется почти исключительно компенсационный метод Поггендорфа.

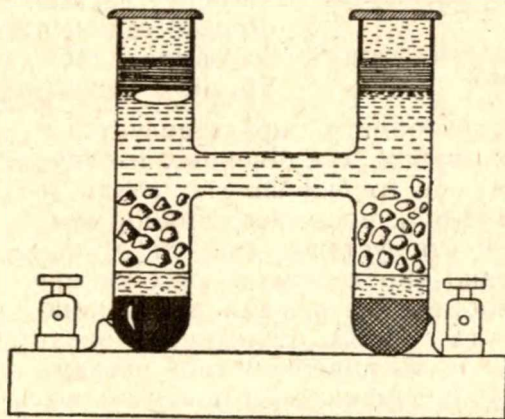
Здесь АВ калиброванная проволока, аналогично таковой же в мостике Витстона. E_2 — стандартный элемент с хорошо известной ЭДС, E_x — элемент испытуемый и N — нулевой инструмент.



Чертеж 270. Схема метода Поггендорфа.

$$\frac{E_2}{E_x} = \frac{AB}{BC}. \quad \text{Откуда } E_x = E_2 \frac{BC}{AB}.$$

В качестве E_2 берут обычно аккумулятор, ибо от него можно брать много энергии, не изменяя его ЭДС. ЭДС аккумулятора определяется на этой же установке по нормальному элементу Вестона. Последний конструируется самим экспериментатором.



Чертеж 271. Самодельный нормальный элемент Вестона.

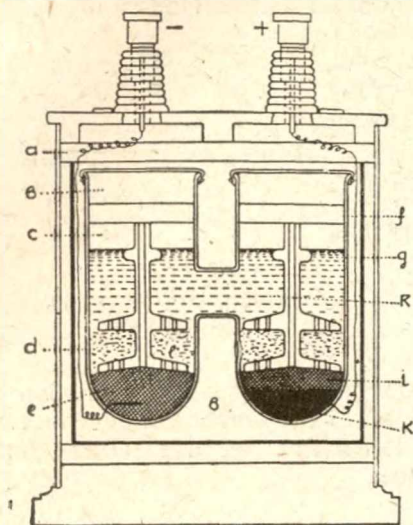
Катод погружен в 12,5% Cd-амальгаму, анод — в чистую ртуть, покрытую пастой из Hg, Hg_2SO_4 и $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$. Поверх обоих электродов налит насыщенный раствор $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ с кристаллами твердой соли. Наверху оставлен маленький пузырек воздуха для предупреждения разрыва сосуда от термического расширения жидкости. ЭДС элемента равна 1,018 — 1,019 вольт.

Преимущества элемента Вестона:

- 1) Его ЭДС почти не зависит от температуры.
- 2) Она легко репродуцируема, ибо исходные материалы легко получить в чистом виде.

Однако все же для точности работы совершенно необходимо его ЭДС проверить на той же установке по нормальному элементу Вестона, выписываемому из-за границы и проверенному Германской Палатой Мер и Весов. В настоящее время Вестоны изготавливаются и у

нас и проверяются Главной Палатой Мер и Весов в Ленинграде. Конструкция заграничного элемента Вестона ничем существенно не отличается от вышеописанной.



Чертеж 272. Нормальный элемент Вестона.

Капиллярный электрометр представляет из себя две стеклянных трубки, соединенных изогнутым капилляром. В обе трубки налита ртуть и поверх нее — слабая H_2SO_4 , после чего прибор эвакуирован и запаян. Ртуть устанавливается в капилляре на совершенно определенной высоте, зависящей от поверхностного натяжения на границе соприкосновения ртути с H_2SO_4 . Если через электрометр будет идти ток, то поверхностное натяжение под влиянием тока изменится, и посему в момент замыкания мениск резко переместится.

Отсутствие перемещения меникса при замыкании показывает отсутствие тока, т.-е. полную компенсацию. Для того, чтобы в электрометре не возникали какие-либо самостоятельные токи, его обычно держат замкнутым на себя, что производится ключом К через контакт 2. Нажимая на К, мы размыкаем электрометр и в то же время включаем его через контакт 3 в цепь АВ.

Для того, чтобы избежать вычисления ЭДС по формуле стр. 446, применяется метод, предложенный Зоренсоном (чертеж 274).

Вместо отрезков проволоки АС и ВС вводятся два точных магазина сопротивлений W_2 и W_1 по 1110 омов. Тогда очевидно

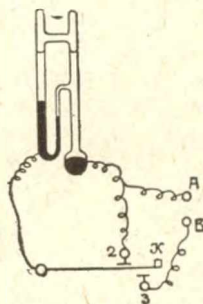
$$E_x = E_2 \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

Из реостата W_2 вынимают все штепсели и т. о. вводят сопротивление в 1110 ом, а в реостат W_1 ставят все штепсели, в силу чего он

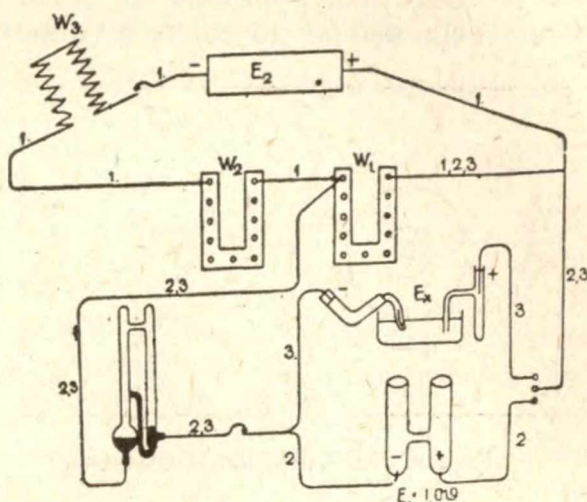
Здесь внутри каждого электрода вставлены фарфоровые катушки g, которые асбестом d препятствуют перемешиванию содержимого элемента при переворачивании. Кроме того, в каналах катушек содержится воздух, аналогично пузырьку воздуха у самодельного Вестона, для предупреждения разрыва от расширения.

Т. о. работа ведется так: по заграничному Вестону определяют ЭДС самодельного Вестона, по этому последнему — ЭДС аккумулятора, а с аккумулятором уже производят массовые определения ЭДС испытуемых элементов.

В качестве нулевого инструмента берут весьма чувствительный и точный гальванометр или, за неимением последнего, капиллярный электрометр Оствальда (чертеж 273).



имеет ничтожное сопротивление. Если теперь мы будем переносить штепсели из W_1 в соответствующие места W_2 , то мы будем увеличи-



Чертеж 274. Схема метода Зоренсена.

вать сопротивление W_1 и уменьшать W_2 , при чем $W_1 + W_2$ будет всегда 1110 ом. Так что

$$E_x = E_2 \frac{W_1}{1110}.$$

Ради упрощения подсчета сделаем $E_2 = 1,100$ в., ибо тогда

$$E_x = 1,110 \frac{W_1}{1110} = \frac{W_1}{1000} = W_1 \text{ милливольт,}$$

т.-е. тогда отсчет на реостате W_1 даст нам прямо ЭДС в милливольтах. Для этого введем вместе с аккумулятором E_2 еще добавочное сопротивление W_3 . Вместо E_x поставим нормальный элемент, у которого ЭДС = 1,019 в. Разместим теперь штепсели в реостатах так: $W_2 = 91$ ом и $W_1 = 1019$ ом, для чего надо будет перенести из W_1 в W_2 штепселей на 1019 ом.

Дадим контакт на капиллярный электрометр и, передвигая движок реостата W_3 , добьемся отсутствия тока. Тогда

$$E_2 = E_w \frac{W_2 + W_1}{W_1} = 1,019 \frac{1110}{1019} = 1,110 \text{ в.}$$

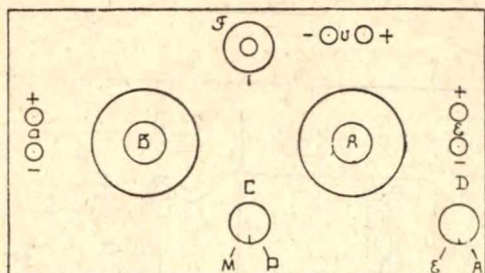
Теперь фиксируем движок реостата W_3 раз навсегда, переносим все штепсели в W_1 и вводим испытуемый элемент. Добиваемся компенсации, перенося штепсели из W_1 в W_2 . Ясно, что отсчет на W_1 будет давать теперь прямо ЭДС в милливольтах.

Такая установка с двумя точными магазинами является довольно дорогой и громоздкой. В последнее время стали входить во всеобщее употребление приборы, содержащие все необходимые части в одном компактном ящике. Такие приборы называются **потенциометрами**.

Так как к ним прилагается весьма чувствительный и специально калиброванный гальванометр, то здесь кроме того нет нужды ни в капиллярном электрометре, ни в нормальном элементе. Потенциометр представляет из себя ящик со следующей распределительной схемой (чертеж 275).

Контакты а идут к гальванометру, v—к аккумулятору и Е—к испытываемому элементу.

Вначале снижается ЭДС аккумулятора до 1.1 v. Для этого контакт С ставят на Р и теперь вводят добавочное сопротивление F, вра-



Чертеж 275. Схема потенциометра.

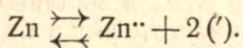
щая наружный диск для грубой наводки и для точной—внутреннюю красную кнопку до тех пор, покуда стрелка гальванометра не будет стоять точно на метке 1100 mv.

Теперь контакт С ставят на М (повидимому от немецкого Messung), при чем стрелка гальванометра возвращается на нуль и, вращая кнопку D от А к Е и сейчас же обратно, наблюдают отклонение стрелки гальванометра. Теперь делают грубую наводку реостатом А и, наконец, точную—реостатом В до тех пор, покуда при контакте с D стрелка не будет отклоняться от нуля. Тогда отсчет на А и В дает ЭДС в милливольтах.

§ 236. Построение элемента из данной реакции.

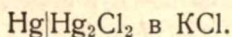
Элемент, в котором протекает данная обратимая реакция (принципиально говоря, любая) состоит из двух электродов, при чем на каждом из них имеет место некоторый частичный процесс, сумма которых и дает реакцию в целом. Так что, для того, чтобы построить из данной реакции элемент, или, как говорят, заставить ее электромоторно действовать, необходимо разбить данную реакцию на два отдельных процесса и для каждого процесса построить электрод.

Конструкции таких электродов бывают трех родов. Электроды I-го рода. Это электроды, обратимые относительно катиона. Обычно это палочка металла, погруженная в раствор его же соли. Когда ток идет в одну сторону, то металл (напр. Zn) растворяется, при обратном ходе он осаждается на электроде.

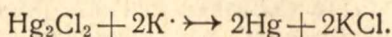


II-го рода. Электроды, обратимые относительно аниона. Типичной конструкцией является каломельный электрод.

Это сосуд, на дне которого налита ртуть, покрытая слоем закисной ртутной соли данного аниона и раствором соли щелочного металла и данного аниона. Напр.:

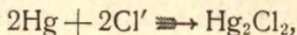


Если ток идет так, что Hg является катодом, то на поверхности ртути выделяется K^\cdot и, реагируя с каломелью, дает



Ртуть присоединяется к общей массе металла, а KCl поступает в раствор, т.-е. Cl' выделяется.

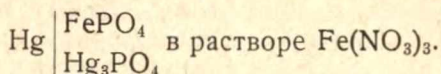
Если ртуть будет анодом, то на ней будет выделяться Cl' , и тогда



т.-е. Cl' связывается.

III-го рода. Это электроды, обратимые относительно катиона, однако иной конструкции, чем I-го рода, ибо их строят для металлов, на которые сильно действует вода.

Так напр. для Fe конструкция такова:

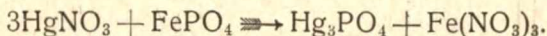
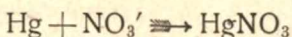


Если ртуть—катод, то выделяется $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ и идет реакция:



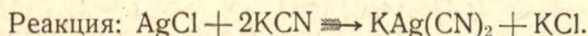
т.-е. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ исчезает.

Если ртуть—анод, то выделяется NO_3' , и тогда имеют место следующие два процесса:



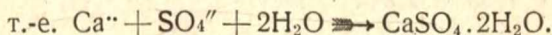
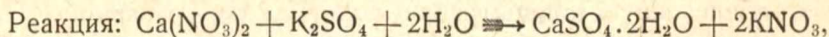
Т.-е. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ поступает в раствор.

Примеры:

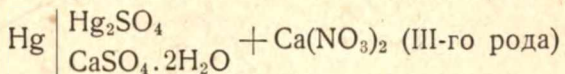


Электроды: $Ag|AgCl, KCl$ (II-го рода)

$Ag|KAgCy_2, KCN$ (I-го рода).



Электроды: $Hg|Hg_2SO_4, K_2SO_4$ (II-го рода)



и т. д.

§ 237. Нормальные электроды.

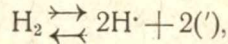
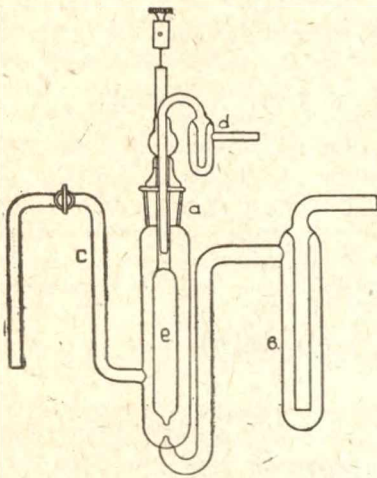
Если нам удалось построить из данной химической реакции элемент, то, сравнивая его с элементом Вестона по методу Поггендорфа, мы определим его ЭДС. Последняя будет представлять из себя разность потенциалов двух электродов, так что для того, чтобы знать

потенциалы каждого из них, нам необходимо определить один из этих потенциалов.

Самое простое было бы взять для построения элемента один из электродов с потенциалом нуль, т.е. такой, у которого $\pi = P$. Тогда получаемая ЭДС прямо давала бы величину потенциала второго электрода.

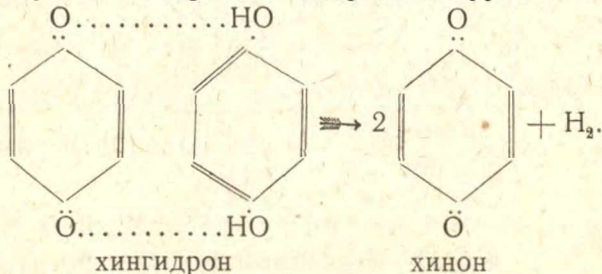
Однако до сих пор вопрос об электроде с нулевым потенциалом еще не решен в окончательной форме, ибо т. наз. „капельный нулевой электрод“ далеко не всеми признается. Выход из этого положения был указан Нернстом, предложившим условно считать потенциал водородного электрода за нуль и рассчитывать по нем потенциалы других электродов.

В настоящее время применяются две конструкции водородных электродов: газовый и хингидронный. Первый электрод представляет из себя сосуд с $2n$ H_2SO_4 , в которую погружена толстая платинированная платиновая проволока или пластинка e . Через трубку b , также содержащую $2n$ H_2SO_4 , пропускается ток чистого H_2 , который растворяется как в H_2SO_4 , так и особенно в Pt . Через трубку d выходит избыток газа. Трубка c служит для контакта с другим электродом. Водород, растворенный в Pt , ведет себя аналогично металлу и посылает в раствор H^+ ; осмотическое же давление раствора сажает эти ионы обратно на электрод. В результате образуется равновесие, аналогичное Zn с $ZnSO_4$:



и получается некоторый потенциал. Этот потенциал и условливаемся считать равным нулю.

Хингидронный электрод (Biilman, 1921) представляет из себя платиновую пластинку, погруженную в насыщенный раствор хингидрона. Последний, растворяясь в воде, дает там совершенно определенную концентрацию водорода по уравнению:



Этот водород частью растворяется в Pt и создает скачок потенциала. Если газовый электрод считать за нуль, то хингидронный будет иметь 0,704 в.

Теория хингидронных электродов подробно разработана А. И. Бродским (1929).

Во многих случаях пользуются легкоготавливаемым каломельным электродом, описанным выше в качестве примера электрода второго рода. Его потенциал по водородному 0,286 в. для 1n KCl, и 0,2503—для 0,1n.

Все три конструкции называются нормальными электродами, ибо их постоянно применяют в качестве стандартных электродов.

§ 238. Ряд напряжения.

Соединяя теперь водородный нормальный электрод с другими любыми электродами в элементы, и определяя ЭДС полученных элементов по методу Поггендорфа с элементом Вестона, мы будем получать условные значения потенциала для любого электрода. Так как потенциал согласно вышевыведенной формуле зависит от концентрации ионов, то, чтобы получить сравнимые результаты, надо брать постоянно одинаковую ионную концентрацию—напр. нормальную.

Однако приготовить такой раствор соли не просто, и потому принято брать раствор соли молярной концентрации равной единице. Комбинируя такие электроды в элементы с водородным электродом с 2n H₂SO₄ (ибо у нее $C_{H^+} \sim 1$) и определяя ЭДС, получим т. наз. нормальные потенциалы E_m .

Распределив теперь все цифры в порядке возрастания положительного потенциала, получим т. наз. ряд напряжения.

Таблица 107.

Ряд напряжения металлов по отношению к молярным растворам солей.

Ион	E_m	Ион	E_m	Ион	E_m
Li ⁺	— 3.02	Tl ⁺	— 0.33	Cu ⁺	+ 0.34
K ⁺	— 2.92	Co ⁺⁺	— 0.29	Co ⁺⁺⁺	+ 0.4
Ba ⁺⁺	— 2.8	Ni ⁺⁺	— 0.22	Cu ⁺⁺	+ 0.52
Na ⁺	— 2.71	Pb ⁺⁺	— 0.12	Tl ⁺⁺⁺	+ 0.72
Sr ⁺⁺	— 2.7	Sn ⁺⁺	— 0.10	Hg ₂ ⁺⁺	+ 0.79
Ca ⁺⁺	— 2.5	Fe ⁺⁺⁺	— 0.04	Ag ⁺	+ 0.80
Mg ⁺⁺	— 1.55	H ⁺	+ 0.00	Pd ⁺⁺	+ 0.82
Al ⁺⁺⁺	— 1.28	Sn ⁺⁺⁺	+ 0.05	Hg ⁺⁺	+ 0.86
Mn ⁺⁺	— 1.0	Sb ⁺⁺⁺	+ 0.1	Au ⁺⁺⁺	+ 1.3
Zn ⁺⁺	— 0.76	Bi ⁺⁺⁺	+ 0.2	Au ⁺	+ 1.5
Cr ⁺⁺	— 0.6	As ⁺⁺⁺	+ 0.3		
Fe ⁺⁺	— 0.43				
Cd ⁺⁺	— 0.40				

Концентрации электромоторно действующих ионов в молярных растворах отнюдь не равны единице—для них электропроводность дает $\alpha \sim 0.1-0.3$.

Из полученных нормальных потенциалов мы можем вычислить потенциалы электродов для ионной концентрации, равной единице. Получаемые цифры разнятся от нормальных потенциалов на десятые доли вольта. Они называются электролитическими потенциалами E_0 .

Пользуясь полученной таблицей и формулой Нернста, мы можем вычислить электродвижущую силу для любого элемента с любыми концентрациями ионов, подставляя вместо E_0 значение его электролитического потенциала.

Если составим элемент из двух электродов первого рода, то при работе такого элемента металл, стоящий выше в ряду напряжения, будет растворяться. В связи с этим, элементы, стоящие выше водорода, называются неблагородными, ибо они в силу высокой упругости растворения легко переходят в раствор и потому в химическом отношении мало устойчивы. Стоящие ниже водорода будут благородными—они весьма устойчивы и при электрохимическом процессе обычно осаждаются.

Согласно формуле Нернста

$$E = \pm E_0 + \frac{0,0002}{n} T \lg C,$$

потенциал электрода зависит от концентрации. Если мы возьмем неблагородный металл, то для него E_0 будет со знаком минус, и посему при увеличении C потенциал электрода будет становиться благороднее. У благородных металлов, где E_0 положительно, потенциал также повышается. Если концентрацию раствора понижать, то потенциалы в обоих случаях будут менее благородными. Т.-е., чем выше концентрация, тем благороднее потенциал.

Если мы поместим палочку менее благородного металла в раствор соли более благородного, то последний будет вытесняться из раствора и выпадать в свободном виде, а неблагородный будет переходить в раствор. Так как водород занимает совершенно определенное место в ряду напряжения, то это относится также и к кислотам—неблагородные металлы растворяются в кислотах с выделением водорода, благородные же или остаются без изменения, или же сначала окисляются, а образовавшиеся окислы уже растворяются в кислоте. В таком случае выделяется не водород, а продукт восстановления кислоты— SO_2 , NO и др.

§ 239. Потенциалы сплавов.

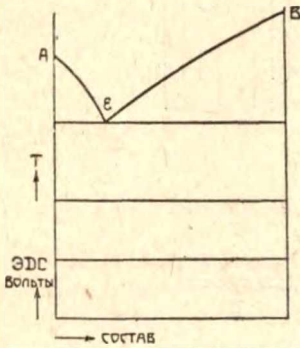
Если вместо чистого металла брать один из его сплавов, то величина потенциала здесь будет зависеть как от природы электролита, так и от природы компонентов сплава и от структуры последнего. В случае конгломерата потенциал будет определяться менее благородным компонентом, ибо он будет вытеснять более благородный. Количественные соотношения компонентов на величину потенциала конечно не влияют (чертеж 277).

Если сплав представляет из себя химическое соединение, то его потенциал устанавливается сообразно упругости растворения данного химического соединения и посему принимает характерное значение (чертеж 278).

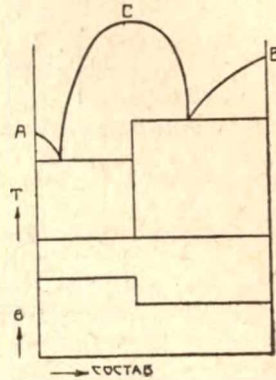
У ненасыщенных твердых растворов потенциал изменяется постепенно с концентрацией компонентов, ибо упругость растворения сплава здесь изменяется аналогично жидкому раствору, подчиняюще-

муся закону Рауля. Конгломераты из насыщенных твердых растворов дают потенциалы, независимые от количества составных частей (черт. 279 и черт. 280).

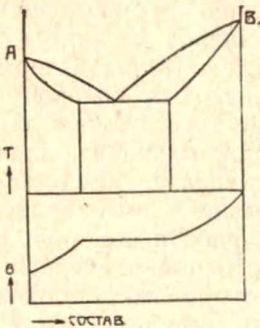
В случае покрытия металла сплошным слоем другого металла, потенциал будет определять конечно только внешний металл, ибо двойной слой возникает у поверхностей соприкосновения.



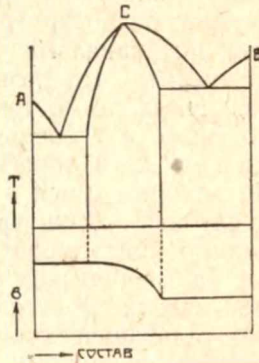
Чертеж 277. ЭДС системы с простой эвтектикой.



Чертеж 278. ЭДС системы с интерметаллическим соединением.



Чертеж 279. ЭДС системы с твердыми растворами.



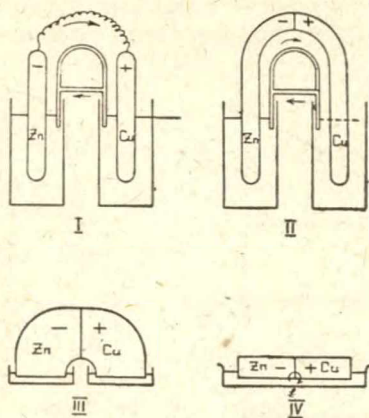
Чертеж 280. ЭДС системы с химическим соединением и твердыми растворами.

§ 240. Гальванокоррозия и меры борьбы с ней.

Если мы будем иметь гальванический элемент из каких-либо двух электродов первого рода, то при отдаче тока металлический электрод, играющий роль катода, будет переходить в раствор. Так напр. в элементе Даниеля цинк переходит в раствор, а медь осаждается (чертеж 281 схема I). Если мы соединим оба электрода непосредственно (так, как показано на схеме II), то очевидно условия несколько не изменятся

Наконец, электроды могут быть массивными (III) и даже помещенными в одну и ту же жидкость (IV). В последнем случае получается гальванический элемент сам на себя замкнутый, в силу чего в системе будет протекать ток в направлении, указанном стрелкой, и Zn будет

подвергаться растворению. Следовательно всякий раз, когда мы имеем спай или соприкосновение двух разнородных металлов, омываемых какой-либо жидкостью, у нас получается гальванический элемент, в результате работы которого менее благородный металл будет раз-



Чертеж 281. Схема гальванокоррозии.

рушаться. Такая порча металла называется гальванокоррозией.

В технике такие комбинации встречаются необыкновенно часто, ибо вся аппаратура построена из различных сплавов, обладающих неодинаковыми потенциалами по отношению к омывающей жидкости.

Надо заметить, что разница потенциалов возникает не только у сплавов, различных по составу или предварительной термической обработке, но также и у совершенно одинаковых сплавов при различной механической обработке. Кроме того, сплавы дают элементы с окислами, находящимися в красках, покрывающих данное изделие. Во многих случаях структура самого сплава, представляющего из себя какой-либо конгломерат, дает условия к возникновению микроскопических гальванических элементов, работа которых может привести данное изделие в негодность. Часто поверхностная пленка окислов создает гальваническую пару, в которой металл оказывается менее благородным, и потому разрушение при поддержке электрического тока быстро продвигается вперед. Такова повидимому основная причина ржавления железа и т. д.

Гальванокоррозия издавна привлекала к себе внимание техников, однако планомерная борьба с ней началась только за последние годы. В настоящее время предлагаются следующие способы предохранения металлов от коррозии.

1. Покрытие металла защищающей пленкой из какого-либо материала. Здесь следует различать два случая. Если защищающий слой более благороден, чем основа, напр. $\text{Sn} + \text{Fe}$, то предохранение будет рациональным лишь покуда этот слой не поврежден. В случае повреждения разрушение основы пойдет еще быстрее чем прежде, ибо основа будет иметь менее благородный потенциал. Если основа более благородна, напр. $\text{Zn} + \text{Fe}$, то она будет предохраняться до тех пор, покуда на ней будет оставаться хоть сколько-нибудь защитного слоя. Это имеет значение как для металлических, так и для неметаллических покрытий, напр. красок, эмалей и проч.

2. Припаивание пластинки заведомо менее благородного металла. В таком случае он будет воспринимать на себя все гальванические неприятности и предохранять основу (напр. паровой котел), от раз'едания.

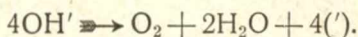
3. Соединение менее благородной части с соответствующим полюсом динамо с тем, чтобы осуществить внешнюю поляризацию, препятствующую вредному гальваническому току.

4. Пассивирование.

Во всяком случае, прежде, чем конструировать какую-либо техническую установку, необходимо пересмотреть ее с данной точки зрения и перед осуществлением измерить потенциалы работающих частей и расположить конструкцию так, чтобы наименее благородные части не находились бы в ответственных местах.

§ 241. Неметаллические электроды.

Водородный электрод представляет из себя не единственный пример электрода, где электромоторно активным является неметаллический ион. Если пропускать кислород в жидкость, в которую погружена Pt-пластинка, то последняя также получает заряд в силу равновесия:



Как в том, так и в другом случае потенциал зависит от концентрации газа в электродной жидкости, а следовательно и от парциального давления газа над жидкостью. Другие газы и вообще металлоиды могут при известных условиях также быть электромоторно активными. Так, хлор сообщает заряд Pt-пластинке, погруженной в раствор KCl, бром—ей же в KBr и иод—в KI. Вместо Pt-пластинки может быть взят уголь или какой-либо другой инертный материал. Существенное отличие таких электродов от металлических состоит в том, что здесь в раствор посылаются анионы, а не катионы. Элемент, оба электрода которого состоят из газов, называется газовой цепью.

Если электромоторно действующее вещество посылает в раствор с электрода катионы, то согласно вышесказанному

$$E_1 = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{\pi}{P}.$$

У водородного электрода будем иметь равновесие $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}' + 2(\cdot)$, и так как π пропорционально $C_{\text{H}'}$, т.-е. $\pi = k_1 C_{\text{H}'^2}$ (ибо в уравнении стоит $2\text{H}'$) и P пропорционально C_{H_2} , т.-е. $P = k_2 C_{\text{H}_2}$, то

$$E_1 = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}'^2}}{k_2 \cdot C_{\text{H}_2}}.$$

Выделяя как и прежде постоянные величины в отдельный член и производя подстановки, получим:

$$E_1 = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{Fn} \ln \frac{C_{\text{H}'^2}}{C_{\text{H}_2}} = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{H}'^2}}{C_{\text{H}_2}}.$$

Очевидно E_0 здесь будет потенциал электрода, когда $C_{\text{H}'^2} = C_{\text{H}_2}$.

Если электромоторно действующее вещество посылает в раствор анионы, то знак потенциала изменится и

$$E_1 = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{P}{\pi}.$$

Откуда напр., аналогично предыдущему:

$$E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^{1/2}}}.$$

Т а б л и ц а 108.
Ряд напряжения анионов.

Электродный процесс	E_n
$S'' \rightleftharpoons S$	-0,55
$4\text{OH}' \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,41
$2\text{J}' \rightleftharpoons \text{J}_2$	+0,54
$2\text{Br}' \rightleftharpoons \text{Br}_2$	+1,08
$2\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	+1,35
$2\text{F}' \rightleftharpoons \text{F}_2$	+1,9

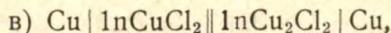
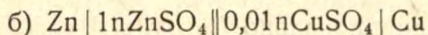
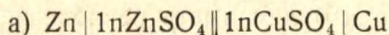
Согласно перемене знака, здесь чем положительнее заряд, тем „неблагороднее“ элемент. Как известно, хлор вытесняет бром и иод, а бром в свою очередь—иод из водных растворов их солей. Из кислого раствора хлор вытесняет кислород, как более благородный, но не бром или иод и т. д.

Задачи.

1. Нормальный раствор ZnSO_4 имеет $\alpha = 0,228$. Каков потенциал Zn по отношению к данному раствору, если $E_0 = -0,7581$?

Реш.: $E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{2} 291 \lg 0,114 = -0,7581 - 0,0274 = \underline{\underline{-0,7955}}.$

2. Вычислить ЭДС, указать положительный электрод и написать уравнения процессов для следующих цепей:



если

α для $1n \text{ZnSO}_4 = 0,228$; $1n \text{CuSO}_4 = 0,226$; $0,01n \text{CuSO}_4 = 0,627$; и E_0 для $\text{Zn}^{++} = -0,7581$; для $\text{Cu}^{++} = +0,3448$; для $\text{Cu}^+ = +0,454$?

Реш.: а) Так как α для обоих растворов одинаковы, то

$$E = E_2 - E_1 = 0,3448 + 0,7581 = \underline{\underline{1,1029 \text{ вольт}}}.$$

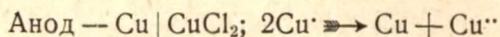
Анод—медь. $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}.$

$$б) E_2 = E_0 + \frac{0,0002}{2} 291 \lg 0,00313 = 0,3448 - 0,0728 = 0,272 \text{ в.}$$

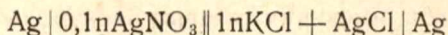
$$E = E_2 - E_1 = 0,272 + 0,7955 = \underline{1,0675 \text{ вольт.}}$$

в) Считая степень диссоциации одинаковой

$$E = 0,454 - 0,3448 = \underline{0,1092 \text{ вольт.}}$$



3. ЭДС цепи



равна 0,52 в. E_0 для $\text{Ag} = +0,8$. Если оба раствора нацело диссоциированы, то какова растворимость AgCl в воде?

$$\text{Реш.: } E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{1} 291 \lg 0,1 = 0,7418 \text{ вольт.}$$

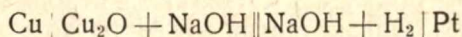
$$E_2 = 0,7418 - 0,52 = 0,2218 \text{ в.}$$

$$0,2218 = 0,8 + \frac{0,0002}{1} \cdot 291 \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

Откуда $C_{\text{Ag}^+} = 1,21 \cdot 10^{-10}$. Произведение растворимости AgCl равно $= 1,21 \cdot 10^{-10} \cdot 1$, ибо $C_{\text{Cl}^-} = 1$.

$$\text{Откуда } C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{1,21 \cdot 10^{-10}} = \underline{1,1 \cdot 10^{-5}}.$$

4. ЭДС цепи



равно 0,469 вольт. Если $K_w = 0,56 \cdot 10^{-14}$ и E_0 для $\text{Cu}^+ = 0,454$, каково произведение растворимости CuOH ?

$$\text{Реш.: } E_1 = E_0 + 0,0002 \cdot 291 \lg C_{\text{Cu}^+} = 0,454 + 0,0582 \lg C_{\text{Cu}^+}.$$

$$E_2 = E_0 + 0,0002 \cdot 291 \lg C_{\text{H}^+} = 0 + 0,0582 \lg C_{\text{H}^+}.$$

$$E = E_1 - E_2 = 0,454 + 0,0582 \lg C_{\text{Cu}^+} - 0 - 0,0582 \lg C_{\text{H}^+} = 0,469.$$

$$0,469 = 0,454 + 0,0582 \lg \frac{C_{\text{Cu}^+}}{C_{\text{H}^+}};$$

Вычислим C_{Cu^+} и C_{H^+} из следующих двух выражений:

$$C_{\text{Cu}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = L \text{ и } C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 0,56 \cdot 10^{-14}.$$

$$C_{\text{Cu}^+} = \frac{L}{C_{\text{OH}^-}} \text{ и } C_{\text{H}^+} = \frac{0,56 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}.$$

Подставляя, получим:

$$0,469 = 0,454 + 0,0582 \lg \frac{L}{0,56 \cdot 10^{-14}}.$$

Откуда $\underline{L = 1,0 \cdot 10^{-14}}.$

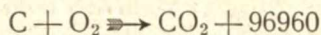
5. Какова ЭДС элемента из двух водородных электродов, один из которых находится под давлением в 1 атм., другой 0,5 атм?

$$\text{Реш.: } E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{2} \lg \frac{C_{H^+}{}^2}{C_{H_2}}; \quad E_2 = E_0 + \frac{0,0002}{2} \lg \frac{C_{H^+}{}^2}{2C_{H_2}}.$$

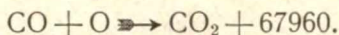
$$E_1 - E_2 = \frac{0,0002}{2} \cdot 291 \lg 2 = \underline{0,00877 \text{ вольт.}}$$

§ 242. Проблема топливного элемента.

К числу элементов, имеющих газовые электроды, относится также и еще технически неосуществленный топливный элемент. В настоящее время электроэнергия получается из динамо, приводимых в движение различными силовыми установками, черпающими энергию из теплового эффекта горения угля



или же CO, как напр. в генераторном газе



Энергия, получаемая при этих химических реакциях, используется далеко не полностью, ибо она по циклу Карно не может быть целиком превращена в работу. Так напр. паровые машины дают выход лишь 9—10% энергии горения топлива.

Если бы нам удалось заставить данную реакцию протекать в гальваническом элементе, то мы получили бы большую часть энергии процесса прямо в виде электрической с ничтожными потерями. В таком случае надо было бы подводить к одному электроду непрерывно уголь и к другому воздух. Однако такие элементы хоть в сколько-нибудь технически рентабельном виде еще не сконструированы, и покуда это дело будущего. Несомненно, что построение такого элемента в техническом масштабе вызовет грандиозный переворот во всем энергетическом хозяйстве.

§ 243. Жидкостные цепи.

Если мы приведем в соприкосновение два раствора одного и того же электролита разной концентрации, то сейчас же начнется процесс диффузии, и концентрация будет уравниваться. Так как ионы представляют из себя независимые кинетические единицы, то каждый из них будет диффундировать самостоятельно, при чем ион, имеющий большую подвижность, перейдет в менее концентрированную жидкость в большем количестве, чем малоподвижный. В силу этого обе жидкости получат некоторые заряды, т.-е. между ними возникнет двойной электрический слой и определенная разность потенциалов. Если их соединить проводником, то по последнему будет течь ток, покуда обе концентрации не сравняются.

Если числа переноса n и $1-n$, осмотические давления π_1 и π_2 , то работа тока, приходящаяся на катион при прохождении 96500 кулонов будет:

$$(1-n)RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2} \text{ и на анион } nRT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Так как они переносят электричество разного знака, то вся работа

$$A = F n E = F \cdot l \cdot E = (1 - n) R T \ln \frac{\pi_1}{\pi_2} - n R T \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

$$E F = (1 - 2n) R T \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Выражая число переноса в подвижностях $n = \frac{l_a}{l_a + l_k}$, получим:

$$E = \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \cdot \frac{R T}{F} \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Подставляя теперь значения R и F , переводя \ln в \lg , и заменяя осмотические давления пропорциональными им концентрациями, получим окончательно

$$E = \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} 0,0002 T \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Т. о. величина жидкостного потенциала пропорциональна разности подвижностей ионов. Если эта разница значительна, то и потенциал высок. При $l_k = l_a$ очевидно $E = 0$. Т.-е. такие соли как KCl (где $l_k = 64,6$ и $l_a = 65,5$) или NH_4NO_3 (где $l_k = 64,7$ и $l_a = 61,8$), дают весьма малые жидкостные потенциалы.

Вот почему их растворы и применяют для жидких контактов.

§ 244. Концентрационные цепи.

Если мы составим элемент из двух одинаковых по конструкции электродов, но с разными концентрациями электродных жидкостей, то в зависимости от разности концентраций он будет обладать той или иной ЭДС, при чем при работе такого элемента металл будет растворяться в менее концентрированной жидкости и осаждаться из более концентрированной. Когда концентрации уравниются, то ток прекратится.

Если потенциал одного электрода

$$E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{n} T \lg C_1$$

и второго

$$E_2 = E_0 + \frac{0,0002}{n} T \lg C_2,$$

то ЭДС элемента

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0,0002}{n} T \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Выведенная формула позволяет вычислять концентрации различных ионов, комбинируя данный электрод с электродом известной концентрации и определяя ЭДС полученного таким образом элемента. Приложение этого метода к различным теоретическим и практическим проблемам исключительно грандиозно, благодаря его высокой точ-

ности и широким пределам как в качественном, так и в количественном отношении.

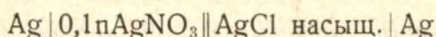
Задачи.

1.0,01н NaCl и 0,001н NaCl соприкасаются через пористую перегородку. Какова разность потенциалов и где анод, если $I_k = 43,5$ и $I_a = 65,5$?

$$\text{Реш.: } E = \frac{I_k - I_a}{I_k + I_a} 0,0002 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{43,5 - 65,5}{109} \cdot 0,0582 \cdot \lg \frac{0,01}{0,001}.$$

Откуда $E = -0,012$ вольт. Анод — 0,01н раствор.

2. ЭДС цепи



при 18° С. равна 0,22 вольта. α для 0,1нAgNO₃ = 0,82. Какова концентрация Ag в другом электроде? Какова будет ЭДС, если в нем растворить KCl до 0,001н?

$$\text{Реш. } E = 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,082}{C_2} = 0,22. \text{ Откуда } C_2 = \underline{1,3 \cdot 10^{-5}}.$$

Произведение растворимости AgCl = $(1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$.

$$\text{Если } C_{\text{Cl}'} = 0,001, \text{ то } C_{\text{Ag}'} = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,69 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{и } E = 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,082}{1,69 \cdot 10^{-7}} = \underline{0,33 \text{ вольта}}.$$

3. В литре ртути растворено 0,01 молей Zn, и в другом литре 0,005. Обе амальгамы соединены 0,1н ZnSO₄. Какова ЭДС? Каковы концентрации и ЭДС, если пройдет 100 кулонов? Сколько можно получить всего кулонов?

$$\text{Реш.: } E = \frac{0,0002}{2} \cdot 293 \cdot \lg \frac{0,01}{0,005} = \underline{0,009 \text{ вольт}}.$$

$$100 \text{ кулонов соответствуют переносу } \frac{100}{96500 \cdot 2} = 0,0005 \text{ граммато-}$$

мов Zn от концентрированного раствора к разбавленному.

$$C_1 = 0,01 - 0,0005 = \underline{0,0095}; C_2 = 0,005 + 0,0005 = \underline{0,0055}.$$

$$E = \frac{0,0002}{2} \cdot 293 \cdot \lg \frac{0,0095}{0,0055} = \underline{0,007 \text{ вольт}}.$$

Всего может перейти 0,0025 молей от концентрированного раствора к разбавленному, что даст:

$$0,0025 \cdot 96500 \cdot 2 = \underline{482,5 \text{ кулонов}}.$$

4. Два водородных электрода с 0,01нHCl и 0,005нHCl соединены пористой перегородкой. Если $I_k = 315$ и $I_a = 65,6$, то какова ЭДС, и каков процесс, дающий ток? Если оба будут с 0,1нHCl, насколько

в одном надо увеличить давление, чтобы получить ту же ЭДС, что и в первом элементе?

Реш.: Если примем $\alpha = 1$, то $E = 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,01}{0,005} = 0,017$ вольт.

Жидкостный потенциал здесь будет

$$E = \frac{315 - 65,5}{380,5} \cdot 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,01}{0,005} = 0,011 \text{ вольт.}$$

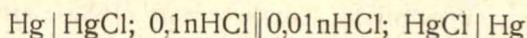
$$\text{ЭДС} = 0,017 - 0,011 = \underline{0,006 \text{ вольт.}}$$

Процесс состоит из выделения водорода в концентрированном электроде и поглощения в разбавленном.

Если и для 0,1n принять $\alpha = 1$, то

$$0,006 = \frac{0,0002}{2} \cdot 291 \cdot \lg \frac{x}{1}; \text{ Откуда } x = \underline{1,614 \text{ атм.}}$$

5. Какова ЭДС цепи:



с диффузией и без диффузии, если произведение растворимости $\text{HgCl} = C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}'^2} = 2,0 \cdot 10^{-18}$; $l_{\text{H}^+} = 315$, $l_{\text{Cl}'} = 65,5$. α для $0,1n\text{HCl} = 0,91$ и $0,01n = 0,96$?

Реш.: В децинормальной HCl концентрация $\text{Cl}' = \frac{0,91}{10} = 0,091$.

Откуда $C_{\text{Cl}'^2} = 0,091^2 = 0,00828$. Тогда

$$C_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{L}{C_{\text{Cl}'^2}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-18}}{8,28 \cdot 10^{-3}} = 2,415 \cdot 10^{-16};$$

В сантинормальной HCl очевидно $C_{\text{Cl}'^2} = 0,0096^2 = 0,0000921$.

Откуда

$$C_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-18}}{0,921 \cdot 10^{-4}} = 2,171 \cdot 10^{-14}$$

$$E = \frac{0,0002}{2} \cdot 291 \cdot \lg \frac{2,415 \cdot 10^{-16}}{2,171 \cdot 10^{-14}} = \underline{0,0595 \text{ вольт.}}$$

Диффузионный потенциал $E = \frac{315 - 65,5}{380,5} \cdot 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,091}{0,0096} = 0,0372$.

С диффузией $E = 0,0595 + 0,0372 = \underline{0,0967 \text{ вольт.}}$

6. ЭДС цепи

$\text{Ag} | 1,0n \text{NH}_3; 0,025n \text{AgNO}_3 \| 0,0093n \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$
равна 0,3879 в. Какова концентрация Ag^+ в аммиачном растворе?

Реш.: $E = 0,0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0,0093}{x} = 0,3879$.

Откуда $x = \underline{2,01 \cdot 10^{-9}}$.

§ 245. Температурный коэффициент элемента.

Работа, совершаемая реакцией, идущей в гальваническом элементе, выражается через

$$A = F n E.$$

С другой стороны, тепловой эффект реакции связан с работой уравнением Хельмхольца

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}.$$

Сопоставляя эти два выражения, получим зависимость между тепловым эффектом реакции и ЭДС элемента, в котором она идет.

$$A = F n E = Q + T F n \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (1)$$

Откуда

$$E = \frac{Q}{F n} + T \frac{dE}{dT}.$$

Это знаменитая формула Хельмхольца (1882), выведенная им собственнo другим путем, и послужившая основой для установления понятия свободной энергии.

$\frac{dE}{dT}$ называется температурным коэффициентом элемента. Он может быть больше нуля или меньше.

1. $\frac{dE}{dT} > 0$, т.-е. с повышением температуры ЭДС увеличивается.

Тогда $F n E > Q$ и реакция совершает работу, бо́льшую чем тепло теплового эффекта. При работе элемента этот недостаток энергии будет пополняться запасом тепла самой системы и следовательно элемент во время работы будет охлаждаться.

2. $\frac{dE}{dT} < 0$. Здесь отношения обратны предыдущему. Тепловой эффект будет больше работы, и посему элемент будет нагреваться.

Член $T \frac{dE}{dT}$ называется скрытой теплотой элемента.

Член $T F n \frac{dE}{dT}$ часто бывает очень мал и посему в некоторых случаях им можно пренебречь. Тогда

$$A = F n E = Q.$$

Это так наз. правило Томсона (1851). Оно относится к формуле (1) также, как принцип Бертело к формуле Хельмхольца, и является конечно весьма приближенным.

Задачи:

1. ЭДС элемента Даниеля при 0°C равна 1,096 в. Тепловой эффект реакции $Zn + CuSO_4 \rightleftharpoons Cu + ZnSO_4$ равен 50110 кал. Найти тепловой эффект элемента и $\frac{dE}{dT}$?

$$\text{Реш. } A = F_n E = \frac{96500 \cdot 2.1 \cdot 0.96}{4.184} = 50562 \text{ кал.}$$

$$Q_{\text{эл.}} = 50110 - 50562 = -452 \text{ кал.}$$

$$E = \frac{Q}{F_n} + T \frac{dE}{dT}; 1.096 = \frac{50110 \cdot 4.18}{96500 \cdot 2} + 273 \frac{dE}{dT};$$

$$\text{Откуда } \frac{dE}{dT} = 0.00004 \text{ вольт на градус.}$$

2. Из элемента взято 48270 кулонов. За это время он потерял 1.153 кал. при 17°C. Найти $\frac{dE}{dT}$?

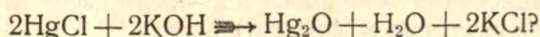
Реш.: $A = Q + T F_n \frac{dE}{dT}$. Так как взята половина фарадея, то на эквивалент потеряется

$$1,153 \cdot 2 = 2,306 \text{ кал.} = A - Q. \quad 2,306 = 291 \cdot 96500 \cdot 1 \cdot \frac{dE}{dT}.$$

Откуда

$$\frac{dE}{dT} = 0.000345 \text{ вольт.}$$

3. ЭДС цепи $\text{Hg}/\text{HgCl}, \text{KCl}/\text{KNO}_3/\text{KOH}, \text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}$ при 18.5°C равна 0.1483 в. $\frac{dE}{dT} = +0.837 \cdot 10^{-3}$. Определить тепловой эффект реакции идущей в элементе:



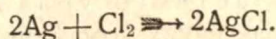
$$\text{Реш.: } E = \frac{Q}{F_n} + T \frac{dE}{dT}; 0.1483 = \frac{Q \cdot 4.184}{96500 \cdot 1} + 291.5 \cdot 0.837 \cdot 10^{-3}.$$

$$Q = -2205 \text{ кал.}$$

4. E_0 для $\text{Ag}^+ = +0.771$ в. Для $\text{Cl}_2 = +1.366$ в. Произведение растворимости $\text{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10}$. Вычислить сродство серебра к хлору?

Реш.: $A = F_n E$.

ЭДС получим из элемента $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}_2/\text{Pt}$, где протекает реакция



$$E = E_1 - E_2 = \frac{0.0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{Ag}^2}} - \frac{0.0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}}^{1/2}} =$$

$$= 0.0001 \cdot \text{Tlg} \frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{Ag}^2}} - 0.0001 \text{Tlg} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}}^{1/2}}.$$

Развертывая логарифмы, получим

$$E = 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Ag}^+} - 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Ag}^2} - 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Cl}_2} + 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Cl}}^{1/2}.$$

Соединяем первый и четвертый члены в один

$$E = 0.0001 \text{Tlg}(C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Cl}})^2 - 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Ag}}^2 - 0.0001 \text{Tlg} C_{\text{Cl}_2}.$$

Согласно условию задачи, если $C = 1$, то

$$0.771 = \frac{0.0002}{2} \text{Tlg} \frac{1}{C_{\text{Ag}}^2} \text{ и } 1.366 = \frac{0.0002}{2} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{1}.$$

Подставляя, получим

$$E = 0.0001.293.1 \text{lg}(2.10^{-10})^2 + 0.771 - 1.366 = -1.167 \text{ в.}$$

Тогда

$$A = F n E = 96500.2.1.167.0.239 = \underline{\underline{-53800 \text{ кал.}}}$$

§ 246. Составление уравнений окислительно-восстановительных процессов.

Существует несколько методов составления окислительно-восстановительных уравнений: по молекулам, по валентности, по потребляемому кислороду, по ионным зарядам и проч. Наиболее рациональным методом для электрохимии является последний метод. Кроме того, он отличается значительной простотой, реальностью, и окончательное уравнение здесь получается весьма быстро.

Составление уравнения по ионному методу распадается на составление общих уравнений и частного уравнения.

1. Составление общих уравнений.

1. Как исходные, так и получающиеся вещества пишутся в ионах, участвующих в процессе. Нерастворимые и недиссоциированные вещества пишутся в молекулах.

2. Коэффициентами уравнивается число всех атомов слева и справа, за исключением кислорода.

3. В ту часть уравнения, где больше кислорода, прибавляется число водородных ионов вдвое большее, чем избыток кислорода.

4. В другую часть уравнения прибавляется число молекул воды, равное этому избытку кислорода.

5. Учитывается число ионных зарядов справа и слева, при чем положительные заряды в одной и той же части сокращаются.

6. Прибавлением отрицательных зарядов уравнивается число зарядов справа и слева.

7. Уравнение переписывается так, чтобы отрицательные заряды были справа. (Не переносить члены из одной части в другую!)

II. Составление частного уравнения.

1. В обоих общих уравнениях коэффициентами уравнивается число свободных отрицательных зарядов, при чем на этот коэффициент умножается конечно все уравнение. Коэффициент, стоящий теперь перед зарядами, есть число n в последующих формулах.

2. Оба общих уравнения складываются накрест, при чем отрицательные заряды сокращаются.

3. Сокращаются одинаковые члены справа и слева.

Полученное ионное уравнение может теперь быть облечено и в молекулярную форму прибавлением соответствующих недостающих ионов справа и слева.

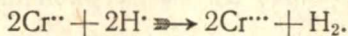
Пусть требуется составить уравнение окисления As_2S_3 в мышьяковую и серную кислоту азотной кислотой, превращающейся в NO .

- I.
- $\text{As}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{AsO}_4''' + \text{SO}_4''$
 $\text{NO}_3' \rightleftharpoons \text{NO}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4''$
 $\text{NO}_3' \rightleftharpoons \text{NO}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4'' + 4\text{H}\cdot$
 $\text{NO}_3' + 4\text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{NO}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 + 20\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4'' + 40\text{H}\cdot$
 $\text{NO}_3' + 4\text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 + 20\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4'' + 40\text{H}\cdot$ [избыток $28(\cdot)$]
[избыток $3(\cdot)$] $\text{NO}_3' + 4\text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 + 20\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4'' + 40\text{H}\cdot + 28(\cdot)$
 $\text{NO}_3' + 4\text{H}\cdot + 3(\cdot) \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{As}_2\text{S}_3 + 20\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AsO}_4''' + 3\text{SO}_4'' + 40\text{H}\cdot + 28(\cdot)$ | 3
 $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3' + 4\text{H}\cdot + 3(\cdot)$ | 28
- II
- $3\text{As}_2\text{S}_3 + 60\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{AsO}_4''' + 9\text{SO}_4'' + 120\text{H}\cdot + 84(\cdot)$
 $28\text{NO} + 56\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 28\text{NO}_3' + 112\text{H}\cdot + 84(\cdot)$
 - $3\text{As}_2\text{S}_3 + 60\text{H}_2\text{O} + 28\text{NO}_3' + 112\text{H}\cdot \rightleftharpoons$
 $6\text{AsO}_4''' + 9\text{SO}_4'' + 120\text{H}\cdot + 28\text{NO} + 56\text{H}_2\text{O}.$
 - $3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{NO}_3' + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{AsO}_4''' + 9\text{SO}_4'' + 28\text{NO} + 8\text{H}\cdot.$

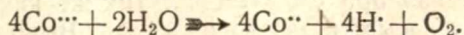
§ 247. Окислительно-восстановительные цепи.

Во всяком водном растворе, представляющем из себя восстановительную среду, мы должны допустить наличие некоторого количества свободного водорода, растворенного в данной жидкости. Доказательством тому служит возникновение определенного заряда у инертного (Pt , Pd) электрода, погруженного в такую жидкость, заряда— вполне аналогичного заряду у нормального водородного электрода, ибо он обнаруживается в силу диффузии водорода и на стороне электрода не соприкасающейся с жидкостью, и кроме того исчезает при прокаливании металла.

В некоторых случаях концентрация водорода достигает столь высоких значений, что он выделяется из раствора в виде пузырьков. Так, соли закиси хрома, имеющие ионы Cr'' , при растворении в кислотах, аналогично металлам, выделяют из последних водород.



Совершенно аналогично восстановителям ведут себя и окислители. Здесь образуется некоторая концентрация свободного кислорода, сообщаящего заряд инертному электроду и в известных случаях выделяющегося в виде пузырьков. Так, соли трехвалентного хрома при растворении в воде выделяют из последней кислород:



Величина полученного таким образом потенциала зависит от природы веществ, участвующих в равновесии, и от их концентраций.

1. Ионы меняют только заряд.

Если мы растворим FeSO_4 в воде, то там наступит равновесие



Константа этого равновесия будет

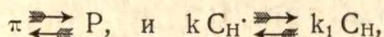
$$K = \frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{Fe}^{+++}}}{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Fe}^{++}}} \dots \dots \dots (1)$$

Если погрузим теперь в жидкость Pt, то водород распределится в металле и жидкости, и Pt получит заряд.

Упругость растворения водорода будет посылать в раствор H^+ , а осмотическое давление последнего сажать их обратно на платину.

Как и прежде
$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{\pi}{P}.$$

И так как равновесие в растворе определяется уравнением $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}$, то



где k и k_1 факторы пропорциональности. Подставляя в формулу, имеем:

$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k \cdot C_{\text{H}^+}}{k_1 \cdot C_{\text{H}}}.$$

Определим C_{H} из уравнения изотермы (1) и подставим сюда:

$$C_{\text{H}} = K \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{Fe}^{+++}}}; E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k \cdot C_{\text{H}^+}}{k_1} \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{+++}}}{K \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Fe}^{++}}}.$$

Сокращая по C_{H^+} и выделяя \lg постоянных величин в отдельный член, получим:

$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k}{k_1 \cdot K} + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Fe}^{+++}}}{C_{\text{Fe}^{++}}}.$$

Так как n для данного случая равно единице, то обозначая первый член по прежнему через E_0 , имеем окончательно

$$E = E_0 + 0,0002 \text{Tlg} \frac{C_{\text{Fe}^{+++}}}{C_{\text{Fe}^{++}}}.$$

Пользуясь полученной формулой, мы можем вычислить потенциал данного электрода по E_0 и концентрациям обоих сортов ионов. E_0 здесь будет потенциал при $C_{\text{Fe}^{+++}} = C_{\text{Fe}^{++}}$. Так же как и прежде, он называется нормальным потенциалом. Вывод конечно может быть обобщен и расширен на любую пару ионов, меняющих лишь свой заряд.

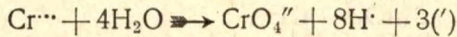
Таблица 109.

Окислительно-восстановительные нормальные потенциалы.

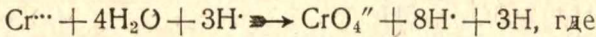
Электродный процесс	E_n
$\text{Cr}^{++} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++}$	-0,4
$\text{V}^{++} \rightleftharpoons \text{V}^{+++}$	-0,204
$\text{Ti}^{+++} \rightleftharpoons \text{Ti}^{++++}$	-0,04
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	+0,00
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}$	+0,18
$\text{Sn}^{++} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+++}$	+0,2
$\text{FeCy}_6''' \rightleftharpoons \text{FeCy}_6''''$	+0,4
$\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++}$	+0,75
$\text{Hg}_2^{++} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{++}$	+0,92
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1,23
$\text{Ti}^+ \rightleftharpoons \text{Ti}^{++}$	+1,24
$\text{Mn}^{++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+++}$	+1,511
$\text{Mn}^{+++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++++}$	+1,642
$\text{Co}^{++} \rightleftharpoons \text{Co}^{+++}$	+1,8
$\text{Pb}^{++} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+++}$	+1,8

II. Ионы меняют и состав.

Более сложные окислительно-восстановительные среды расчисляются совершенно аналогично. Так для среды



имеем:



$$K = \frac{C_{\text{CrO}_4''} \cdot C_{\text{H}^+}^8 \cdot C_{\text{H}}^3}{C_{\text{Cr}^{+++}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot C_{\text{H}}^3}.$$

Равновесие водорода выразится здесь так: $3\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{H}$, и посему $k \cdot C_{\text{H}}^3 \rightleftharpoons k_1 \cdot C_{\text{H}}^3$. Тогда

$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k \cdot C_{\text{H}}^3}{k_1 \cdot C_{\text{H}}^3}.$$

Определяя C_{H}^3 из уравнения изотермы и подставляя сюда, получим:

$$C_{\text{H}}^3 = K \frac{C_{\text{Cr}^{+++}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot C_{\text{H}}^3}{C_{\text{CrO}_4''} \cdot C_{\text{H}}^8}.$$

$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k \cdot C_{\text{H}}^3}{k_1} \cdot \frac{C_{\text{CrO}_4''} \cdot C_{\text{H}}^8}{K \cdot C_{\text{Cr}^{+++}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot C_{\text{H}}^3}.$$

Сокращая по C_{H}^3 и вынося \lg постоянных величин в один член, получим

$$E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{k}{k_1 \cdot K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^4} + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{CrO}_4''} \cdot C_{\text{H}}^8}{C_{\text{Cr}^{+++}}}.$$

Или

$$E = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{CrO}_4''} \cdot C_{\text{H}}^8}{C_{\text{Cr}^{+++}}}.$$

Здесь $n = 3$. Аналогично выводятся формулы и для других сложных сред.

Если мы сопоставим теперь все выведенные нами формулы для различных потенциалов (стр., 466, 477, 478, 488, и 489) то мы легко можем установить общие правила для вывода формулы на любой случай.

1. Уравнение электродного процесса пишется в ионах так, чтобы справа прибавлять отрицательные заряды.
2. n в формуле будет равно числу этих отрицательных зарядов.
3. Знаку E_0 будет соответствовать его знак из ряда напряжения.
4. Знак у второго члена всегда плюс.
5. Дробь логарифма будет иметь числителем правые концентрации, знаменателем — левые.

$$E = \pm E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{\text{правые } C}{\text{левые } C}.$$

Таблица 110.

Нормальные потенциалы окислительных сред.

Электродный процесс	E_n
$\text{VO}^{2+} / \text{V}^{3+}$	+ 0,312
$\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$	+ 0,419
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} / \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 0,95
$\text{VO}_3^- / \text{VO}^{2+}$	+ 1,111
$\text{JO}_3^- / \text{J}_2$	+ 1,158
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} / \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+$	+ 1,3
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,35
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} / \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,44
$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} / \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 1,44
$\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$	+ 1,447
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 1,52
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 1,63
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+ 1,9

Таблица 111.

Нормальные потенциалы окислителей с инертными электродами.

Электродные жидкости	E_n
CuO в 1n NaOH	— 0,1
Ni_2O_3 в 2,8n KOH	+ 0,48
HNO_3 6%	+ 0,92
1n KClO	+ 0,94
HNO_3 35%	+ 1,09
HNO_3 66%	+ 1,12
1n CrO_3 в H_2SO_4	+ 1,20
HNO_3 95%	+ 1,22
1n HClO_3	+ 1,38
MnO_2 в 0,5n H_2SO_4	+ 1,46
1n KMnO_4	+ 1,52
1n $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ в H_2SO_4	+ 1,55
PbO_2 в 1n H_2SO_4	+ 1,59

Данные трех последних таблиц не представляют конечно чего-либо принципиально отличного от ряда напряжения и могут быть в нем распределены. Аналогично последнему, эти цифры характеризуют окисляющую силу той или иной среды—чем более положителен потенциал, тем более сильным окислителем является среда. Из любых двух электродов может быть построен элемент, при чем анодом будет более положительный, и во время отдачи тока в нем будет идти восстановление, а в другом окисление.

Задачи:

1. E_0 для $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ равно $+0,75$ и для $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} = +0,18$ в. Каков процесс в данном элементе? Каково должно быть соотношение между $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и $C_{\text{Fe}^{2+}}$, чтобы потенциал электрода был $+0,4$? Насколько нужно понизить давление водорода в нормальном электроде, чтобы его элемент с предыдущим электродом имел ЭДС $= 0,429$?

Реш.: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$.

$$E = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}; \quad 0,4 = 0,75 + \frac{0,0002}{1} 291 \lg x.$$

Откуда

$$x = 1,032 \cdot 10^{-6}.$$

$$0,429 - 0,4 = 0,029; \quad 0,029 = E_0 + \frac{0,0002}{2} \text{Tlg} \frac{1}{x}.$$

Так как $E_0 = 0$, то $x = 0,1$ атм. Т.-е. давление надо понизить на 0,9 атм.

2. $0,001n$ FeCl_3 взбалтывается с Hg_2Cl_2 и ртутью, при чем FeCl_3 восстанавливается в FeCl_2 . Каково отношение $\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$ в равновесной системе, если E_0 для $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ будет $+0,75$; для $2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ будет $+0,798$ и L для каломели $= 3,5 \cdot 10^{-18}$?

Реш.: |Обозначая $\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$ через x , имеем:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} + C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,001; \quad \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = x. \quad \text{Откуда } C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,001}{1+x}.$$

Процесс идет по уравнению:



Равновесие наступит, когда потенциалы будут равны:

$$0,75 + 0,0002 \text{Tlg} x = 0,798 + \frac{0,0002}{2} \text{Tlg} C_{\text{Hg}_2^{2+}}.$$

Вычислим $C_{\text{Hg}_2^{2+}}$ из произведения растворимости.

$$L = C_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2; \quad C_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-18}}{C_{\text{Cl}^-}^2}.$$

Тогда подставляя, получим

$$0,75 + 0,0582 \lg x = 0,798 + 0,0291 \lg \frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-18}}{C_{Cl}^{'2}}.$$

Вычислим теперь C_{Cl}' . Так как на один моль $FeCl_3$ придется три грамм-иона Cl' , то концентрация хлора в системе до прибавления каломели будет 3,0,001. После прибавления на каждый моль $FeCl_3$, согласно уравнению, получится полмоля Hg_2Cl_2 , и эти полмоля соответствуют одному молю $FeCl_3$. Так как концентрация последнего $\frac{0,001}{1+x}$, то он

дает 2. $\frac{0,001}{1+x}$ грамм-ионов хлора. Следовательно, на образование каломели пойдет $\frac{0,001}{1+x}$ хлора. Тогда в системе остается:

$$3,0,001 - \frac{0,001}{1+x} = \frac{0,001(2+3x)}{1+x} = C_{Cl}'.$$

Подставляя в вышеприведенное уравнение, получим:

$$0,75 + 0,0582 \lg x = 0,798 + 0,0291 \lg \frac{3,5 \cdot 10^{-18} (1+x)^2}{10^{-6} (2+3x)^2}.$$

$$\text{Откуда } \frac{1+x}{(2+3x)x} = 79800, \text{ и } x = -\frac{1}{3} \pm \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{239400}}.$$

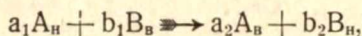
Очевидно x —весьма малое число. Тогда как слагаемым сравнительно с целыми числами им пренебрегаем:

$$\frac{1}{2x} = 79800; \quad x = \frac{1}{159600}.$$

Т.-е. восстановление происходит количественное.

§ 248. Вычисление константы равновесия по нормальным потенциалам.

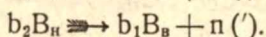
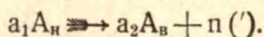
Возьмем какую-либо реакцию окисления-восстановления:



где A_n и B_n будут низшие ступени окисления A и B , и A_v и B_v —высшие. Тогда

$$K = \frac{C_{Av}^{a_2} \cdot C_{Bn}^{b_2}}{C_{An}^{a_1} \cdot C_{Bv}^{b_1}}.$$

Данная реакция складывается из двух частичных процессов, которые пишем так, чтобы справа прибавлять отрицательные заряды:



Пусть нормальные потенциалы для первого и второго процесса будут E_x и E_y соответственно.

Отдельные потенциалы каждого электрода согласно вышеизложенному правилу (стр. 490) будут:

$$E_1 = E_x + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Ав}}^{a2}}{C_{\text{Ан}}^{a1}}; \quad E_2 = E_y + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Вв}}^{b1}}{C_{\text{Вн}}^{b2}}.$$

Элемент, построенный из данной реакции, будет иметь ЭДС:

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 = E_x - E_y + \frac{0,0002}{n} \text{T} \left(\lg \frac{C_{\text{Ав}}^{a2}}{C_{\text{Ан}}^{a1}} - \lg \frac{C_{\text{Вв}}^{b1}}{C_{\text{Вн}}^{b2}} \right) = \\ &= E_x - E_y + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Ав}}^{a2} \cdot C_{\text{Вн}}^{b2}}{C_{\text{Ан}}^{a1} \cdot C_{\text{Вв}}^{b1}}. \end{aligned}$$

Эта ЭДС будет равна нулю, когда реакция достигнет состояния равновесия, т.е. когда дробь \lg будет равна K .

$$0 = E_x - E_y + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} K.$$

Откуда:

$$\lg K = \frac{(E_y - E_x)n}{0,0002 \text{ T}}.$$

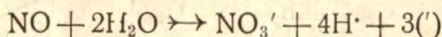
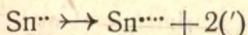
Т. о., зная нормальные потенциалы данных электродов, можем вычислить константу равновесия.

Если $E=0$, то $E_1=E_2$, т.е. оба потенциала принимают некоторое одинаковое значение. Это будет потенциал равновесия, который будем обозначать через E_g .

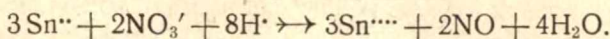
Задачи:

1. SnCl_2 окисляется азотной кислотой до SnO_2 . E_0 для $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} = +0,2$ и для $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3' + 4\text{H}^+ = +0,95$. Вычислить константу равновесия?

Реш.:

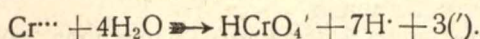
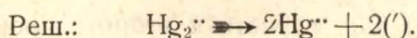


Для того, чтобы получить частное уравнение, необходимо первое умножить на 3, второе — на 2 и сложить. Тогда $n=6$.

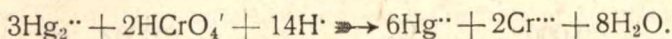


$$\lg K = \frac{(E_y - E_x)n}{0,0002 \text{ T}} = \frac{(0,95 - 0,2) 6}{0,0002 \cdot 291} = \underline{\underline{77,6}}.$$

2. Каломель окисляется в сулему хромовой кислотой. Какова константа равновесия, если E_0 для $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} = +0,92$ и для $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} / \text{HCrO}_4' + 7\text{H}^+ = +1,37$?



Первое умножаем на три, второе—на два и складываем ($n = 6$):

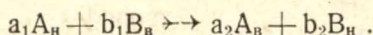


$$\lg K = \frac{(E_y - E_x) n}{0,0002 T} = \frac{(1,3 - 0,92) 6}{0,0582} = \underline{\underline{39,17}}.$$

§ 249. Нейтральный потенциал E_u .

Если мы прибавим к данному восстановителю небольшое количество окислителя, то сейчас же пройдет реакция, и установится некоторый потенциал E_g . При дальнейшем прибавлении последний будет изменяться, принимая различные значения. Когда будет прибавлено эквивалентное количество окислителя, то потенциал примет некоторое совершенно определенное значение, которое и будет нейтральным потенциалом E_u . Величина нейтрального потенциала может быть вычислена из нормальных потенциалов.

Возьмем по-прежнему



$$K = \frac{C_{Av}^{a_2} \cdot C_{Bn}^{b_2}}{C_{An}^{a_1} \cdot C_{Bv}^{b_1}} \text{ и } E_g = E_x + \frac{0,0002}{n} \lg \frac{C_{Av}^{a_2}}{C_{An}^{a_1}}.$$

Возможны два случая: коэффициенты a_1 и a_2 с одной стороны, и b_1 и b_2 с другой, будут равны друг другу, или же—не равны.
I. $a_1 = a_2$ и $b_1 = b_2$.

Это наблюдается у большинства уравнений окисления.

Тогда:

$$K = \left(\frac{C_{Av}}{C_{An}} \right)^{a_1} \cdot \left(\frac{C_{Bn}}{C_{Bv}} \right)^{b_1} \dots \dots \dots (1)$$

Докажем, что обе эти дроби равны друг другу в нейтральном пункте. Если прибавлено к $a_1 A_n$ эквивалентное количество $b_1 B_v$, то

$$\frac{C_{An}}{C_{Bv}} = \frac{a_1}{b_1} \text{ и } \frac{C_{Av}}{C_{Bn}} = \frac{a_2}{b_2}.$$

Деля оба равенства друг на друга, получим:

$$\frac{C_{Av} \cdot C_{Bn}}{C_{Bv} \cdot C_{Av}} = \frac{a_1 \cdot b_2}{b_1 \cdot a_2},$$

и так как $a_1 = a_2$ и $b_1 = b_2$, имеем:

$$\frac{C_{An} \cdot C_{Bn}}{C_{Bv} \cdot C_{Av}} = 1;$$

Т.-е.

$$\frac{C_{Av}}{C_{An}} = \frac{C_{Bn}}{C_{Bv}}.$$

Тогда подставляя в (1):

$$K = \left(\frac{C_{AB}}{C_{AH}} \right)^{a_1 + b_1}$$

или

$$K^{1/(a_1 + b_1)} = \frac{C_{AB}}{C_{AH}} = \frac{C_{BH}}{C_{BH}}$$

С другой стороны потенциал равновесия

$$\begin{aligned} E_g &= E_x + \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} \frac{C_{AB}^{a_2}}{C_{AH}^{a_1}} = E_x + \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} \left(\frac{C_{AB}}{C_{AH}} \right)^{a_1} = \\ &= E_x + a_1 \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} \left(\frac{C_{AB}}{C_{AH}} \right). \end{aligned}$$

Если будет нейтральный пункт, то E_g превращается в E_u , и дробь \lg может быть выражена через K .

$$E_u = E_x + a_1 \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} K^{1/(a_1 + b_1)}$$

Или развертывая логарифм:

$$E_u = E_x + \frac{a_1}{a_1 + b_1} \cdot \frac{0,0002}{n} \operatorname{Tlg} K.$$

Подставляя теперь сюда $\lg K$ из формулы предыдущего § стр. 493, получим:

$$E_u = E_x + \frac{a_1}{a_1 + b_1} \cdot \frac{0,0002}{n} T \frac{(E_y - E_x)n}{0,0002 T}.$$

Сокращая, получим:

$$E_u = E_x + \frac{a_1}{a_1 + b_1} \cdot (E_y - E_x),$$

что легко преобразовывается в

$$E_u = \frac{a_1 E_y + b_1 E_x}{a_1 + b_1}.$$

II. Если $a_1 \neq a_2$ и $b_1 \neq b_2$, то все вычисления несколько осложняются, однако в результате получается выражение, отличающееся от выведенной формулы только на весьма малый добавочный член.

Задача:

1. FeSO_4 окисляется перманганатом. Вычислить нейтральный потенциал, если E_o для $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} = +0,75$ и для $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4' + 8\text{H}^+ = 1,52$?

Реш.: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4' + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}.$

Здесь $a_1 = 5$ и $b_1 = 1$.

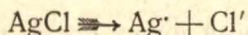
$$E_u = \frac{5 \cdot 1,52 + 1 \cdot 0,75}{5 + 1} = \underline{1,392 \text{ В.}}$$

§ 250. Электрометрическое титрование.

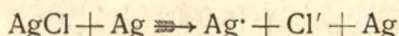
Потенциал каждого электрода определяется как природой, так и концентрацией раствора, окружающего металл. Если мы к электродной жидкости начнем приливать какой-либо реактив, вступающий с электро-моторно действующим ионом в реакцию, то потенциал электрода будет изменяться.

При соответствующих условиях этот потенциал при прилитии эквивалентного количества реактива делает резкий скачек, наличие которого может быть использовано в качестве индикатора в объемном анализе. Докажем наличие этого скачка при титровании раствора KCl раствором AgNO_3 .

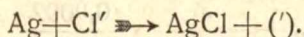
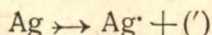
Реакция осаждения AgCl может рассматриваться как реакция окисления после некоторого искусственного преобразования. Так, напр., если мы к обеим частям равенства:



прибавим по Ag , то полученное уравнение



может быть разложено на два частичных процесса



Т.-е. перед нами типичное уравнение окисления.

Для него

$$K = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = L; \text{ и } C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L}; \quad C_{\text{Cl}^-} = \sqrt{L},$$

где L — произведение растворимости.

Если мы прибавим к насыщенному водному раствору AgCl (отнюдь не AgNO_3 !) некоторое количество раствора KCl, то пусть прибавленная концентрация будет a , и выпавшее в осадок AgCl будет концентрации x .

Тогда:

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L} - x \quad \text{и} \quad C_{\text{Cl}^-} = \sqrt{L} - x + a.$$

И по-прежнему

$$C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = (\sqrt{L} - x)(\sqrt{L} - x + a) = L.$$

Откуда

$$\sqrt{L} - x = \frac{L}{\sqrt{L} - x + a};$$

Т.-е.

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{L}{\sqrt{L} - x + a}.$$

Докажем теперь, что величиной $\sqrt{L} - x$ в знаменателе мы можем пренебречь сравнительно с a , т.-е. что

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{L}{a}.$$

Если $\sqrt{L} - x$ даже был бы равен a , то

$$C_{Ag} = \frac{L}{2a}.$$

И так как

$$E_g = E_x + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg } C_{Ag},$$

то эта концентрация отличалась бы от $\frac{L}{a}$ только на

$$\frac{0,0002}{n} \text{Tlg } 2 = 0,0174 \text{ в.}$$

— величину при данных условиях малозначущую.

Если же $\sqrt{L} - x < a$, то им мы во всяком случае можем пренебречь.

Докажем, что $\sqrt{L} - x < a$. Решим уравнение

$$(\sqrt{L} - x)(\sqrt{L} - x + a) = L$$

относительно $\sqrt{L} - x$.

Раскроем скобки:

$$L - x\sqrt{L} - x\sqrt{L} + x^2 + a\sqrt{L} - ax = L.$$

Расположим по степеням x :

$$x^2 - (2\sqrt{L} + a)x + a\sqrt{L} = 0.$$

Откуда

$$x = \frac{2\sqrt{L} + a}{2} \pm \sqrt{\frac{(2\sqrt{L} + a)^2}{4} - a\sqrt{L}} =$$

$$= \sqrt{L} + \frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{4L + 4a\sqrt{L} + a^2 - 4a\sqrt{L}}{4}} =$$

$$= \sqrt{L} + \frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{4L + a^2}{4}}.$$

Последний член легко преобразовывается так:

$$\sqrt{\frac{4L + a^2}{4}} = \sqrt{\frac{a^2}{4} \left(\frac{4L}{a^2} + 1 \right)} = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4L}{a^2}}.$$

Тогда

$$x = \sqrt{L} + \frac{a}{2} \pm \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4L}{a^2}}.$$

Беря только положительное значение, ибо $\sqrt{L} - x$ есть концентрация, получим:

$$\sqrt{L} - x = \frac{a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4L}{a^2}} - 1 \right) \dots \dots \dots (1)$$

Подкоренное выражение

$$1 + \frac{4L}{a^2} < \left(1 + \frac{2L}{a^2} \right)^2,$$

ибо последнее выражение есть

$$\left(1 + \frac{2L}{a^2} \right)^2 = 1 + \frac{4L}{a^2} + \frac{4L^2}{a^4};$$

т.е. здесь есть еще один положительный член $\frac{4L^2}{a^4}$.

Так что

$$\sqrt{1 + \frac{4L}{a^2}} < 1 + \frac{2L}{a^2}$$

и

$$\sqrt{1 + \frac{4L}{a^2}} - 1 < \frac{2L}{a^2}.$$

Заменяя теперь выражение, стоящее в скобках в (1), большей величиной, получим:

$$\sqrt{L} - x < \frac{a}{2} \cdot \frac{2L}{a^2}; \quad \sqrt{L} - x < \frac{L}{a}.$$

Очевидно a всегда больше L , ибо если L есть малая дробь, то и $\frac{L}{a}$ тоже малая дробь, у которой знаменатель будет всегда больше самой дроби. Если так, то

$$\underline{\sqrt{L} - x < a}.$$

Т. о. величиной $\sqrt{L} - x$ сравнительно с a мы можем пренебречь и и тогда имеем со стр. 496

$$C_{Ag} = \frac{L}{a},$$

где L есть произведение растворимости и a — вся прибавленная концентрация.

Будем вычислять теперь потенциал равновесия по мере прибавления реактива по формуле:

$$E_g = E_x + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_{\text{Ag}}^{a2}}{C_{\text{Ag}}^{a1}}.$$

Для выбранного частного случая формула будет иметь такой вид:

$$E_g = E_0 + 0,0582 \text{lg} C_{\text{Ag}}.$$

Константа равновесия здесь будет равна произведению растворимости $\text{AgCl} = 1,0 \cdot 10^{-10}$.

Возьмем 100 см.³ насыщенного раствора малорастворимого ингридиента AgCl (NB! Отнюдь не AgNO_3 !) и будем прибавлять нормальный раствор KCl .

Тогда до прибавки

$$C_{\text{Cl}'} = C_{\text{Ag}} = \sqrt{L} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5};$$

$$E_g = E_0 + 0,0582 \text{lg} 10^{-5} = E_0 - 0,0582 \cdot 5.$$

Если к 100 см.³ прибавим 1 см.³ 1н KCl , то очевидно получим 0,01н KCl , т.е. $C_{\text{Cl}'} = 10^{-2}$. Тогда

$$C_{\text{Ag}} = \frac{L}{a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8};$$

$$E_g = E_0 + 0,0582 \text{lg} 10^{-8} = E_0 - 0,0582 \cdot 8$$

и т. д.

Таблица 112.

Электрометрическое титрование.

Прибавка см. ³ KCl	$C_{\text{Cl}'}$	C_{Ag}	E_g
0	\sqrt{L}	\sqrt{L}	$E_0 - 0,0582 \cdot 5$
1	10^{-2}	10^{-8}	$E_0 - 0,0582 \cdot 8$
10	10^{-1}	10^{-9}	$E_0 - 0,0582 \cdot 9$
100	1	10^{-10}	$E_0 - 0,0582 \cdot 10$

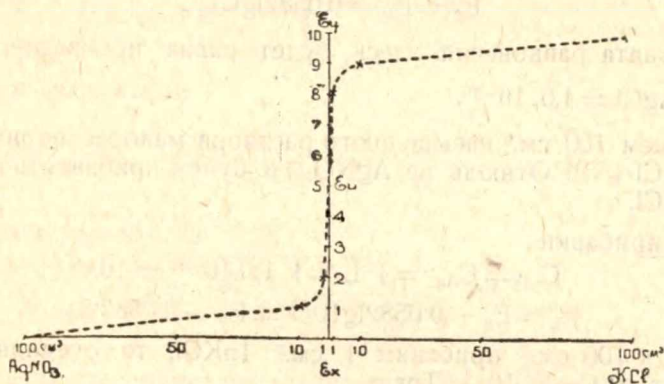
Если теперь в тот же насыщенный раствор AgCl прибавлять 1н AgNO_3 , то получим следующие потенциалы.

Таблица 113.

Электрометрическое титрование.

Прибавка см. ³ AgNO_3	$C_{\text{Cl}'}$	C_{Ag}	E_g
0	\sqrt{L}	\sqrt{L}	$E_0 - 0,0582 \cdot 5$
1	10^{-8}	10^{-2}	$E_0 - 0,0582 \cdot 2$
10	10^{-9}	10^{-1}	$E_0 - 0,0582 \cdot 1$
100	10^{-10}	1	$E_0 - 0,0582 \cdot 0$

Нанесем теперь полученные результаты на график, при чем построим его следующим образом. Средняя ордината будет соответствовать насыщенному раствору AgCl , т.-е. эквивалентному пункту. На ординате будем откладывать потенциалы, при чем каждое деление будет равно 0,0582 вольта; нулевая точка будет E_0 для одного частичного процесса, и точка 10 будет E_0 для другого. На абсциссе откладываем см.³ влево—прибавляемого AgNO_3 , вправо—прибавляемого KCl .



Чертеж 282. График потенциометрического титрования.

При таком построении график показывает изменение потенциала электрода при прибавлении KCl к AgNO_3 , ибо влияние ионов K^+ и NO_3^- здесь не имеет значения. По мере того как продвигаемся по диаграмме слева направо—падает S_{Ag^+} и увеличивается S_{Cl^-} .

Соединяя намеченные точки, получим кривую, характеризующую изменение потенциала по мере прибавления реактива к насыщенному раствору малорастворимого соединения. Правая часть графика есть изменение потенциала при прибавлении соли, имеющей общий анион, а левая—общий катион.

Как видно из графика, потенциал здесь изменяется весьма неравномерно—сначала он очень резко повышается или падает, потом же изменяется сравнительно мало.

Резкое изменение потенциала наз. его „скачком“. Величина скачка зависит от константы равновесия, т.-е. от произведения растворимости малорастворимой соли—чем меньше L , тем больше скачек.

Так как

$$\lg K = \frac{(E_y - E_x)n}{0,0002T},$$

то

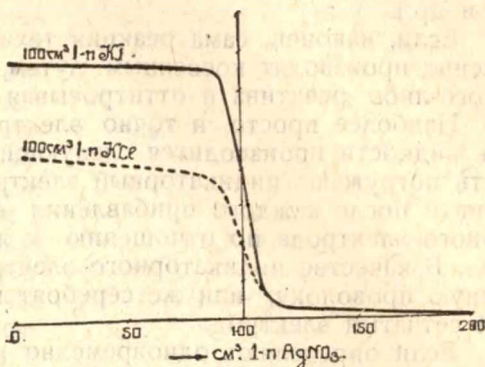
$$S = E_x - E_y = \frac{0,0002}{n} \lg \frac{1}{L}.$$

Возьмем теперь 100 см.³ 1n KJ и будем прибавлять к нему постепенно 1n AgNO_3 , измеряя все время потенциал равновесия. Тогда последний будет изменяться по следующей кривой (чертеж 283).

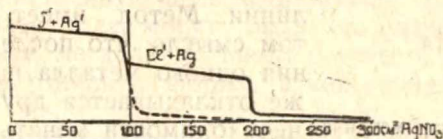
Т.-е. в момент прибавления эквивалентного количества AgNO_3 раствор будет содержать лишь одно AgJ , и посему здесь потенциал даст резкий скачек.

Если мы будем прибавлять AgNO_3 к раствору неизвестной концентрации, то, очевидно, этот скачек всегда будет получаться в эквивалентном пункте. Так что, прибавляя постепенно реактив и измеряя потенциал, мы по его скачку всегда можем графически вычислить, какое количество реактива эквивалентно исследуемому раствору. Вот почему эти манипуляции и называются электрометрическим титрованием.

Если мы будем титровать KCl , то скачек будет меньше, ибо L для AgCl больше, чем для AgJ . При совместном присутствии KJ и KCl , сначала будет выпадать AgJ , и посему потенциал будет определяться величиной L для AgJ . В нейтральном пункте он даст скачек до потенциала, определяемого L для AgCl , и только после нейтрализации Cl^- потенциал упадет до E_0 для AgNO_3 . Т. о. в смеси солей кривая потенциала будет давать скачки в эквивалентных точках для каждого сорта иона, что дает возможность определять некоторые ионы в совместном присутствии.



Чертеж 283. Скачок потенциала KJ и KCl .



Чертеж 284. Потенциометрическое титрование иода и хлора в совместном присутствии.

Однако последнее возможно лишь в случае значительной разницы в произведениях растворимости выпадающих осадков, ибо ими и определяется величина скачка.

§ 251. Методика электрометрического титрования.

Для того, чтобы данная реакция была пригодна для электрометрического титрования, необходимы:

1. Значительный скачок потенциала.
2. Быстрое наступление равновесия.
3. Стехиометричность хода реакции, т.е. реакция не должна ветвиться, не должна давать в осадке твердые растворы и проч.
4. К одному из частичных процессов должен иметься подходящий электрод, ибо иначе определение потенциала будет невозможно осуществить по чисто техническим причинам. Электрод для частичного процесса бывает:
 1. Металл, если в реакции принимают участие металлы.
 2. Pt , если металла в уравнении нет.

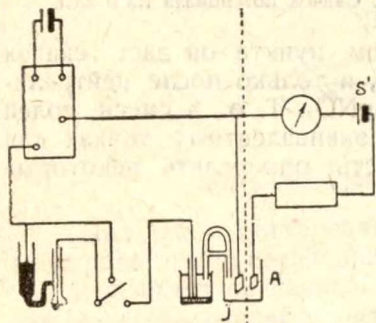
3. Металл более благородный, чем участвующий в процессе, если применение последнего почему-либо неудобно.

4. Pt в растворе металлоида, соответствующего аниону (J_2 , Br_2 , Cl_2 и др.).

Если, наконец, сама реакция технически неприменима, то определение производят косвенным путем, прибавляя в систему избыток какого-либо реактива и оттитровывая его потом электрометрически.

Наиболее просто и точно электрометрическое титрование данной жидкости производится следующим образом. В испытуемую жидкость погружают индикаторный электрод, приливают постепенно реактив и после каждого прибавления определяют потенциал индикаторного электрода по отношению к жидкости на нормальный электрод. В качестве индикаторного электрода для галоидов берут серебряную проволоку, или же серебрят гальваническим путем платиновый сетчатый электрод.

Если определяют одновременно несколько металлов, то применяют метод Дютюа и Вейссе (1911).



Чертеж 285. Схема электрометрического титрования по методу Дютюа и Вейссе.

Два платиновых электрода А и J погружают в испытуемую жидкость и пропускают через них весьма слабый ток от аккумулятора S' (10^{-4} ампера), в силу чего на катоде J откладывается легкая пленка металла, делающая из него индикатор. Потенциал последнего при приливании реактива определяется на обычной установке левее пунктирной линии. Метод имеет преимущество в том смысле, что после полного осаждения одного металла на платине сейчас же откладывается другой, и посему нет необходимости менять индикатор.

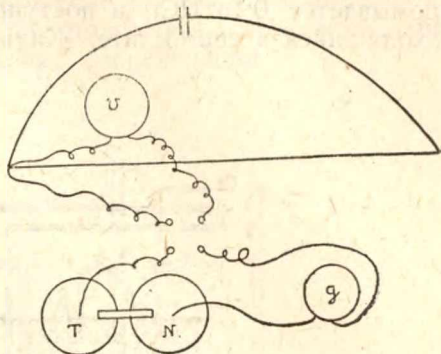
По методу Тредвелля и Пинкхофа (1919) электрод с испытуемой жидкостью соединяется в гальванический элемент с

электродом, имеющим нейтральный потенциал E_n для данной реакции. Тогда ЭДС такого элемента при прибавлении эквивалентного количества реактива будет равна нулю, что и покажет конец титрования. Конструкция нейтрального электрода бывает конечно для каждой реакции особая.

Если величина нейтрального потенциала известна, то определение несколько упрощается. Испытуемый электрод соединяется с нормальным электродом в элемент. В этот элемент дается противоток, напряжения $E_n - E_n$, где E_n — потенциал нормального электрода. Если теперь титровать электродную жидкость, то в момент эквивалентности гальванометр будет показывать нуль. Противоток отвечается из аккумулятора реостатом или же измерительной проволокой с точным вольтметром (чертеж 286).

Дифференциальный метод Кокса (Сох. 1925) позволяет обойтись без вычерчивания графиков и без нормальных электродов. Здесь берутся два совершенно одинаковых электрода из титруемой жидкости и Pt и соединяются жидким контактом в элемент. Титрование обеих электродных жидкостей совершается одновременно из двух бюреток, при чем предварительно к одной из них приливается около 0,2 см.

реактива. Так как реактив за сим приливается в оба сосуда одинаковыми порциями, то во все время титрования имеется определенная разница в количестве прилитых реактивов, а следовательно разница и в потенциалах электродов, т.-е. некоторая ЭДС у элемента. По мере титрования эта разница будет мало изменяться вплоть до эквивалентного пункта. Ясно, что эквивалентный пункт в одном из электродов будет достигнут раньше, чем в другом. В это время сама кривая титрования (черт. 282) делает резкий скачек, вызывая этим скачек ЭДС и дифференциального элемента. По наличию скачка и судят о конце титрования.



Чертеж 286,

§ 252. Экспериментальное осуществление сложных цепей.

Общие принципы. При конструировании гальванической цепи главное внимание обращается на достижение воспроизводимости эксперимента, т.-е. получения одинаковых результатов измерения при повторении опыта при тех же условиях. Все сложные и тонкие операции ритуала приготовления электродов и жидкостей преследуют собственно эту единственную цель. Моментами, нарушающими обратимость данного электрода, могут быть следующие обстоятельства.

1. Полиморфизм металла. В таком случае электрод как анод—будет отдавать неустойчивую форму, а как катод—может воспринимать устойчивую.

2. Электрод не находится в равновесии с жидкостью в силу или своей неоднородности, или же сложности раствора. Особенно вреден в данном отношении растворенный кислород воздуха.

3. В элементе протекают какие-либо побочные реакции, влияющие на ЭДС, иногда даже ее определяющие.

Для обнаружения необратимости электрода применяют следующие методы.

1. ЭДС не должна заметно изменяться со временем.

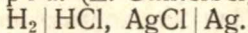
2. Если брать ток от элемента при неполной компенсации, то напряжение не должно сильно и неравномерно меняться в зависимости от силы тока.

3. В результате отбора тока от элемента его ЭДС должна восстанавливаться со временем до прежней величины.

4. Изменение концентрации жидкостей должно давать изменение ЭДС согласно формуле Нернста.

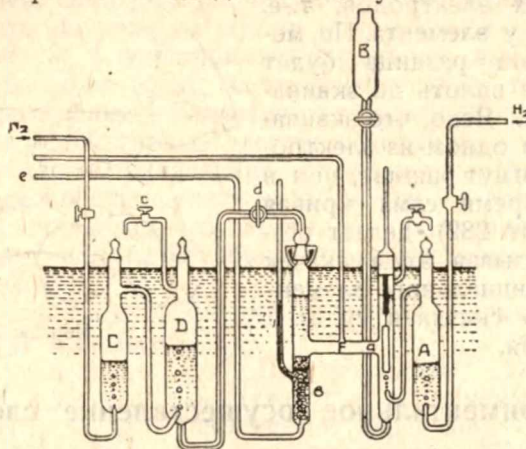
5. Замена индифферентных частей элемента (платины, палладия, растворителя и др.) им аналогичными не должно менять ЭДС.

Цепь Гюнтельберга. (E. Güntelberg. 1926) (чертеж 287).



Цепь построена с целью определения коэффициента активности HCl при разных концентрациях и в смеси с солями. Она состоит из двух электродов: водородного а и серебряного б. Водородный электрод состоит из платины, покрытой толстым слоем черни.

Водород получается электролизом раствора КОН, пропускается для удаления кислорода через нагретую до 450° восстановленную медь, промывается 0.1n HCl и поступает через промывалку А в элемент, находящийся в термостате. Жидкость поступает в электрод из В.



Чертеж 287. Цепь Гюнтельберга.

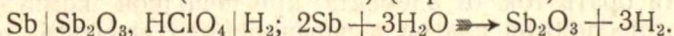
Серебряный электрод приготовлен из платиновой спирали, покрытой Ag_2O , прокаленной в печи до 500° и превращенной электролитически в AgCl . Эта спираль помещена в смесь Ag и кристаллического AgCl , полученного медленным выпариванием раствора AgCl в аммиаке над разбавленной серной кислотой. Над смесью находится слой чистого AgCl , под ней—ватная пробка.

Жидкость в электрод поступает из D, где она тщательно освобождается от кислорода пятичасовым пропусканием весьма чистого азота.

Последний берется из бомбы, проходит над Cu при 450° , промывается КОН, HCl и в склянке С—тем же раствором, что и в D. Весь электрод для защиты от света покрывается каучуком, изолирующей лентой и заливается лаком.

Определение производилось с зеркальным гальванометром по элементу Кларка.

Цепь Шöмена (Shuman. 1924) (чертеж 288).

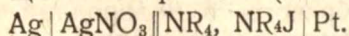


Цепь состоит из двух электродов: водородного и сурьмяного. Водородный содержит два платинированных электрода, при чем определение производится то с одного, то с другого, для контроля обратимости. Водород, полученный электролизом и тщательно очищенный проходит через промывалку с той же жидкостью, что и в электроде.

Сурьмяный электрод состоит из платиновой спирали с осажженной на ней током малой плотности сурьмой. Электродная жидкость содержит порошкообразные Sb_2O_3 и Sb во взвешенном состоянии, поддерживаемом мешалкой. Над жидкостью находится азот.

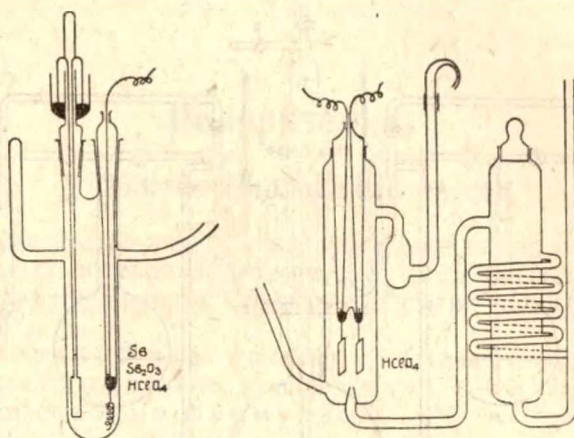
Определение велось с потенциометром по элементу Вестона.

Цепь Форбеса. (G. Forbes. 1926) (чертеж 289).



Целью работы было определение нормального потенциала для аммония и его замещенных.

В приборе производится приготовление раствора четвертичного иодида в аммиаке, его электролиз для получения свободного NR_4 , измерение его потенциала и определение концентрации.



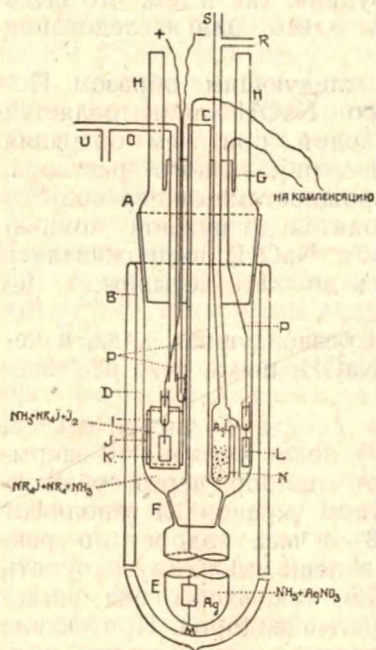
Чертеж 288. Цепь Шомена.

Нижняя часть прибора Е содержит серебряный электрод М, окруженный раствором спавленного AgNO_3 в сухом перегнанном с Na аммиаке. Шлиф F отделяет ее от верхней части, где слева находятся две глиноземные чашки I, окруженные сетчатым платиновым катодом J. В чашках находятся платиновые аноды K и четвертичная соль.

Справа помещены три пипетки N с сухим AgJ , служащие для анализа раствора. Платиновый электрод L служит для определения ЭДС. Через цепь непрерывно проходит струя сухого и чистого азота. Цепь находится в дьюаре с жидким NH_3 , помещенном в свою очередь в жидкий азот.

Для эксперимента в цепь перегоняют жидкий NH_3 с металлического Na так, чтобы он покрыл чашки I, но не вошел бы в пипетки. После этого дают на K и J электролизующий ток (25—40 вольт и 0.05—0.2 ампера), при чем на J выделяется свободный NR_4 , растворяющийся в NH_3 . После этого определяют ЭДС через M и L.

Для анализа открывают пипетку N, при чем раствор входит в нее и выделяет из AgJ металлическое серебро. Теперь прибавляют новую порцию NR_4 электролизом, снова определяют ЭДС и опять берут пробу для анализа в другую

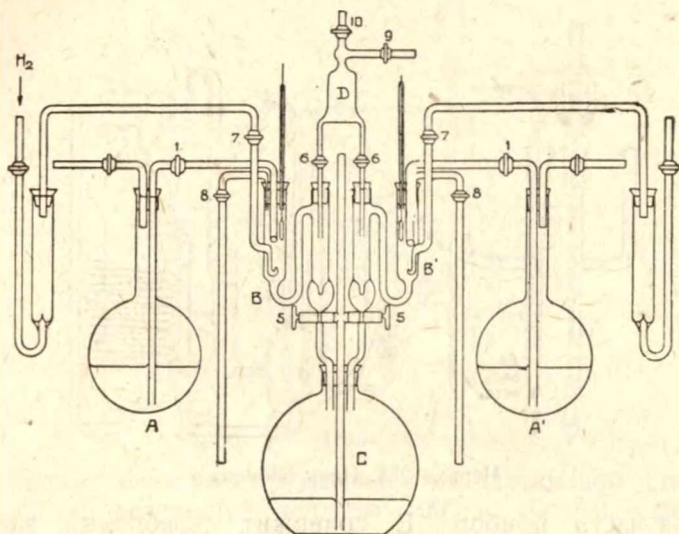


Чертеж 289. Цепь Форбеса.

пипетку. По окончании эксперимента пипетки вынимают, нотируют об'ем жидкости и определяют Ag по Вольгарду.

Нормальный потенциал NH_4 и его замещенных оказался весьма близким к щелочным металлам.

Цепь Акерлефа (Akerlef. 1920)



Чертеж 290. Цепь Акерлефа.

$\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{MOH}, \text{M}_2\text{SO}_4 \parallel \text{M}_x \text{Hg} \mid \text{MOH} \mid \text{H}_2, \text{Pt}.$ $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}.$

Цепь любопытна как по своей конструкции, так и тем, что здесь нет жидкого контакта. ЭДС определялась здесь для исследования активности сульфатов Li, Na и K.

Растворы едких щелочей готовились следующим образом. Посредством электролиза концентрированного NaOH готовится амальгама Na, разлагаемая безвоздушной водой, при чем операция повторяется много раз до получения концентрированного раствора. С обычными физико-химическими предосторожностями он переводится в сосуд с безвоздушной водой, где и разводится до нужной концентрации. Амальгама готовилась электролизом NaOH, выдерживалась долго над 10^{-6} мм. вакуумом и разводилась до 0.1% четырежды перегнанной ртутью.

При работе в сосуды AA' помещается безвоздушная вода, и через кран приливается нужное количество NaOH, после чего все взвешивается и анализируется.

Теперь заполняют краны и капилляры сосуда D чистой ртутью и вакуумом подают туда амальгаму (70 см³), после чего 9 и 10 закрывают. При открытых кранах 5 эвакуируют прибор через среднюю трубку до 0.01 мм, и закрыв 5, посредством кранов 1,1 заполняют цепь растворами, после чего пропускают 3—4 часа водород до равновесия. Открывая краны 6,6 и 9,10, дают в цепь амальгаму, скорость протекания которой регулируют кранами 5,5 так, чтобы она не накоплялась. Поверх ее через 9 и 10 дают чистый водород. Протекание длится около 10-ти минут, при чем в это время и производят промеры на потенциометре.

Поляризация.

§ 253. Определение понятия.

Существует целый ряд причин, благодаря которым экспериментально найденный потенциал данного электрода не совпадает с вычисленным по формуле Нернста. Совокупность этих явлений наз. вообще „поляризацией“.

Поляризацией наз. явления, вызывающие несоответствие электродного потенциала с вычисленным по термодинамическим формулам.

Все эти причины могут быть расклассифицированы на три отдела:

1. Внешняя поляризация.
2. Концентрационная поляризация.
3. Химическая поляризация.

§ 254. Закон Леблана.

Если мы поместим два медных электрода в раствор CuSO_4 и начнем пропускать через систему ток от какого-либо внешнего источника, то говорят, что в таком случае мы поляризуем оба электрода. Сообщение электроду извне отрицательного заряда наз. катодной поляризацией и положительного—анодной.

Как известно, в таком случае при любом вольтаже будет иметь место разложение электролита, называемое электролизом. Электролиз будет происходить даже при самом незначительном вольтаже, ибо здесь имеется вполне определенное состояние равновесия между упругостью растворения и осмотическим давлением, которое будет нарушаться ничтожным зарядом.

Если мы возьмем теперь вместо медных электродов платиновые, то для того, чтобы начался электролиз, надо будет приложить некоторое вполне определенное напряжение, зависящее от природы электролита.

Это объясняется тем обстоятельством, что здесь нет равновесия между осмотическим давлением ионов и упругостью растворения металла. Для того, чтобы посадить на платину ион меди, необходимо преодолеть упругость растворения последней, а так как эта упругость является характерным свойством каждого металла, то и вольтаж для каждого иона здесь будет особенный.

Минимальный вольтаж, необходимый для начала электролиза на платиновые электроды, назыв. „напряжением разложения“ (Леблан. 1891).

Если взять раствор нормальный относительно данной соли, то напряжение разложения будет как раз соответствовать величине, получаемой из ряда напряжения, ибо для того, чтобы преодолеть упругость растворения, надо приложить силу, ей по крайней мере равную.

Если анион электролита при разрядке на аноде дает в результате вторичной реакции кислород, то потенциал такого электрода будет одинаков у любой соли. Согласно измерениям он равен $+1,81$ в. Пользуясь этой цифрой и рядом напряжения, можно вычислить напряжение разложения для солей с соответствующими анионами.

Таблица 114.
Напряжение разложения.

	E_0	Н. р. выч.	Н. р. набл.
1н ZnSO_4	$-0,80$	2,61	2,55
1н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$-0,15$	1,96	1,96
1н CuSO_4	$+0,308$	1,50	1,49
1н AgNO_3	$+0,771$	1,04	1,04

Таблица 115.
Напряжение разложения нормальных растворов.

ЭЛЕКТРОЛИТ	Вольты	ЭЛЕКТРОЛИТ	Вольты
ZnSO_4	2,35	H_2SO_4	1,67
ZnBr_2	1,80	HNO_3	1,69
NiSO_4	2,04	H_3PO_4	1,70
NiCl_2	1,85	HClO_4	1,65
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,52	HCl	1,31
AgNO_3	0,70	HBr	0,94
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,98	HJ	0,52
CdSO_4	2,03	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$	1,72
CdCl_2	1,88	NaOH	1,69
CoSO_4	1,92	KOH	1,67
CoCl_2	1,78	NH_4OH	1,74

§ 255. Концентрационная поляризация.

При пропускании тока через медные электроды, помещенные в раствор CuSO_4 , будет иметь место электролиз, при чем на катоде будет откладываться медь и, следовательно, концентрация электродной жидкости будет понижаться, анод же будет переходить в раствор, который в силу этого будет повышать свою концентрацию. Поместим катод близ поверхности жидкости, расположив его горизонтально, анод же—на дне сосуда—также горизонтально. Тогда при электролизе верхние слои будут становиться беднее электролитом, нижние же будут становиться все более и более насыщенными. Расположение элект-

тродов препятствует конвекционным токам, которые при вертикально стоящих электродах перемешивали бы жидкость, осложняя тем самым явления.

По мере того, как будет уменьшаться концентрация электролита вокруг катода, через жидкость будет проходить все меньшей и меньшей силы ток, пока наконец не установится некоторый постоянный минимум последнего. Это так наз. „остаточный ток“, идущий только благодаря ионам, подаваемым к катоду диффузией.

Если поставить теперь в раствор мешалку и начать перемешивание, то сила тока снова возрастет, ибо к катоду будет механически подано большое количество ионов. Однако как бы хорошо ни работала мешалка, она не в состоянии будет оторвать слой жидкости, непосредственно прилегающей к катоду, и посему для явлений, происходящих в этом слое, будет справедливо предыдущее рассуждение: сюда ионы будут подаваться только диффузией.

Явление переноса в данном случае может быть весьма ослаблено прибавкой избытка более быстрого катиона.

Слой жидкости, непосредственно прилегающий к электроду, и не могущий быть перемешанным мешалкой, называется диффузионным слоем.

Количество вещества в граммах, продиффундировавшее в течение суток через 1 см.³ при разнице концентраций на противоположных гранях куба в единицу, назовем диффузионным коэффициентом D данного вещества (см. стр. 170) Если концентрация электролита в диффузионном слое будет c_2 и вне его C_1 , то

$\frac{C_1 - c_2}{\delta}$ будет падение концентрации на 1 см. при толщине слоя δ .

Тогда, если поверхность электрода будет o , за сутки пройдет

$$D \cdot o \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta} \text{ граммов, или } \frac{D \cdot o}{a} \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta} \text{ граммэквивалентов,}$$

если a есть эквивалентный вес иона.

Так как 24 часа = 86400 сек., то в секунду пройдет

$$\frac{D \cdot o}{a \cdot 86400} \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta} \text{ гр. эквивал.}$$

И если каждый эквивалент несет 96500 кулонов, то сила тока, питающегося лишь диффузией, будет:

$$J = \frac{D \cdot o}{a \cdot 86400} \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta} \cdot 96500$$

и плотность тока

$$\frac{J}{o} = \frac{96500}{86400} \cdot \frac{D}{a} \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta}$$

Обозначая ее через Δ , получим:

$$\Delta = 1,117 \cdot \frac{D}{a} \cdot \frac{C_1 - c_2}{\delta}$$

Чем больше будет плотность тока, тем быстрее будут осаждаться ионы на катоде и тем меньше будет концентрация электролита c_2 в диффузионном слое. Очевидно, если $c_2 = 0$, то плотность тока достигнет максимального при данных условиях значения. В таком случае ток, как и при отсутствии перемешивания, будет питаться лишь ионами, подаваемыми через диффузионный слой одной лишь диффузией.

Такой ток называется предельным. От остаточного тока он отличается лишь наличием перемешивания электролита. Так как пропустить ток большей плотности будет невозможно, то достижение нулевой концентрации в диффузионном слое легко констатировать экспериментально. Тогда:

$$\Delta = 1,117 \frac{D}{a} \frac{C_1}{\delta},$$

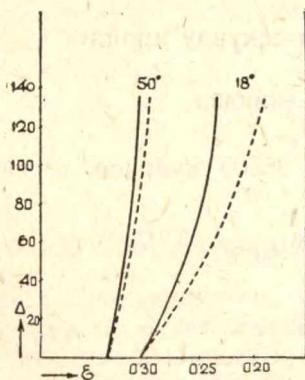
ибо $c_2 = 0$. Здесь все величины кроме δ могут быть легко измерены и посему отсюда δ можно вычислить. Толщина диффузионного слоя бывает 0,02—0,05 мм.

Для наглядной иллюстрации электролитического процесса строят обычно графики (плотность тока—потенциал).

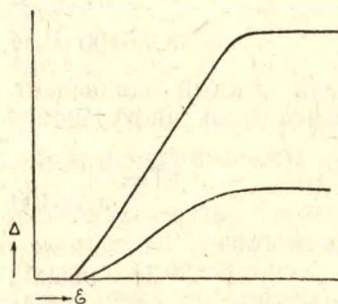
Кривые при таких координатах не зависят от формы взятого электрода и посему являются сравнимыми. Плотность тока вычисляется из силы, показываемой амперметром и величины поверхности электрода, а потенциал измеряется обычной компенсацией (черт. 291).

Здесь на ординате отложена плотность тока в амперах $\cdot 10^4$ на см^2 и на абсциссе—катодный потенциал в вольтах для $\text{InCuSO}_4 + 2\text{nH}_2\text{SO}_4$. Сплошные кривые—при 2000 оборотов мешалки в минуту, пунктирные—при 150 оборотах. Левые линии при 50°C , правые—при 18° . Как видно из чертежа, отлогость кривой антибатна скорости вращения мешалки и температуре.

При достижении предельного тока потенциал становится весьма неопределенным, ибо он в этих условиях зависит от случайных причин, от примесей других электролитов и проч.



Чертеж 291. График плотность тока—потенциал.



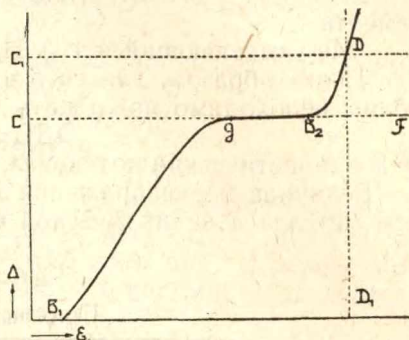
Чертеж 292. Предельный ток.

Здесь верхняя кривая для более высшей концентрации, скорости перемешивания и температуры, чем нижняя. Горизонтальные участки относятся к предельным токам.

Если в жидкости имеется несколько различных катионов, то сначала будет выделяться тот, который имеет меньшее напряжение разложения, при чем предельный ток будет достигнут сначала для него. Потом увеличение плотности тока повысит вольтаж, и будет выделяться ион с большим напряжением разложения. Кривая в таком случае имеет следующий вид:

Это дает возможность посредством электролиза делать количественные определения металлов в присутствии друг друга.

Если второй выделяющийся катион будет водород, то он при выделении перемешает диффузионный слой со всей массой электролита, ибо он выделяется непосредственно на самой поверхности электрода. В силу этого в диффузионном слое повысится концентрация первого катиона, и вместе с тем упадет вольтаж, и выделение водорода прекратится. Однако скоро концентрация первого катиона в диффузионном слое снова падает до нуля, вольтаж повышается, и опять начинается выделение водорода. Т. о. будет наблюдаться периодическое выделение,—то водорода, то первого катиона. Так объясняется большинство так наз. периодических явлений в электрохимии. Особенно резкие явления наблюдаются у смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ с периодом в несколько минут.



Чертеж 293. Кривая плотность тока—потенциал при электролизе смеси.

§ 256. Химическая поляризация.

В некоторых случаях, особенно при электролизе комплексных соединений, наблюдаются ненормально отлогие кривые (плотность тока—потенциал). Так, при выделении меди из KCuCu_2 и K_3CuCu_4 потенциал с повышением плотности тока возрастает значительно быстрее, чем при электролизе CuSO_4 . Это объясняется тем обстоятельством, что ионы Cu^{++} в растворе CuSO_4 имеются уже готовыми, а из ионов CuCu_2' и CuCu_4''' они должны еще отщепляться, на что и требуется время. Благодаря этой задержке и получается несоответствие потенциала.

Такая поляризация наз. химической.

Химической поляризацией называется явление несоответствия экспериментального потенциала с термодинамическим в силу течения процесса электролитической диссоциации во времени.

Она отличается от концентрационной тем, что ее величина не зависит от скорости перемешивания. С повышением температуры, в силу повышения скорости реакции, она несколько уменьшается.

Химическая поляризация вызывается также и распадом гидратов и сольватов ионов, также требующим известное время для своего осуществления. Благодаря химической поляризации явление электролиза вообще весьма запутывается в силу одновременного выпадения ионов с различным напряжением разложения.

§ 257. Перенапряжение.

В тех случаях, когда на электродах должны выделяться газы H_2 , O_2 , Cl_2 и др., наблюдается своеобразное несоответствие экспериментального потенциала с вычисленным, не могущее быть объясненным ни концентрационной, ни химической поляризацией.

Величина этого отступления для водорода определяется как ЭДС элемента

Me (выделяющийся H_2) $| H_2SO_4 |$ нулевой электрод Нернста.

Таким образом, для того чтобы вызвать в данном случае электролиз, необходимо приложить

$$ЭДС = E + \epsilon + e,$$

где E —теоретический потенциал, ϵ —поляризация и e —перенапряжение.

Величина перенапряжения как будто определяется местоположением металла в периодической системе.

Таблица 116.

Перенапряжение водорода.

Группа	Металл	Перенапряжение
I	Na, Cu, Ag, Au . .	0,35 в.
II	Mg, Zn, Cd, Hg . .	0,70
III	Al, Ti	0,50
IV	C, Sn, Pb	0,45
V	Sb, Ta, Bi	0,42
VI	Cr, Mo, W	0,32
VII	Mn	0,25
VIII	Fe, Ni, Rh, Pt, Jr .	0,18

Перенапряжение зависит также от валентности, ибо поливалентные металлы дают несколько степеней перенапряжения.

Одним из главных факторов, определяющих перенапряжение, является состояние поверхности электрода. Так, на гладкой платине водород дает перенапряжение 0,07—0,9 в, на платинированной—0,01—0,005 в. Кислород: на гладкой—0,44 на платинированной—0,24, на гладком Ni—0,12 в. на губчатом—0,05 в. и т. д.

Существует целый ряд теорий, объясняющих перенапряжение с чисто физической или же химической стороны. Так, возможно, что перенапряжение есть результат образования на поверхности электрода тонкого слоя газа, плохо проводящего ток. Возможно, что около электрода образуется пересыщенный раствор газа, могущий получиться только у металлов обладающих хорошей адсорбционной способностью. Посему у плохо адсорбирующих и мало перенапряжение. Возможно, что перенапряжение есть результат задержки выделения газа в виде пузырьков, ибо требуется время для соединения получившихся свободных атомов водорода в молекулу и, кроме того,—повод к выделению газа в виде пузырьков.

Некоторые авторы пытаются объяснить перенапряжение чисто химическими причинами: образованием нестойких гидридов и потребной для этого энергией и др.

Так как выделившийся газ находится в металле или около него в весьма высокой концентрации и кроме того, повидимому, в одноатомном состоянии, то он в силу этого проявляет высокую химическую активность. Это обстоятельство используется при электрохимическом восстановлении и окислении. Так как кроме того перенапряжение зависит от вещества электрода и от вольтажа, то здесь имеется возможность к тонкому регулированию восстановительной и окислительной способности.

Применяют обычно цинковые, ртутные и свинцовые электроды, как дающие максимальное перенапряжение.

§ 258. Пассивность.

Если металл играет роль анода в электролитической ванне, то при прохождении тока он при определенном напряжении должен переходить в раствор. Однако некоторые металлы при определенных и вполне постоянных условиях не переходят в раствор и для своего растворения требуют повышенного вольтажа.

Такое явление называется пассивностью. В таком случае металл становится как бы более благородным и не растворяется в кислотах при обычных условиях. Пассивное железо в растворе своей соли дает потенциал, соответствующий платине. Кроме того, пассивные металлы часто дают аномальные процессы при различного рода химических воздействиях.

Пассивное состояние наблюдается у Cr, Fe, Co, Ni, Pb, Pt, Au, Cu, W, Mo, Nb, V, Sn, Zn, Al, Mg и др.

Оно наступает при различных условиях, проще же всего при обработке металлов концентрированными кислотами, или же работе их в качестве анода в течение некоторого времени. Главную роль в пассивировании металла играет видимо кислород, так или иначе изменяющий поверхность металла.

Пассивное Fe не осаждает Cu или Ag из их солей, оно не растворяется в слабых кислотах. Пассивность сохраняется при промывании и сушке (но не прокалке) металла. Она исчезает, если металл продержать в вакууме. Исчезает она также, если данный металл будет некоторое время катодом, и на нем будет выделяться водород.

Существует целый ряд теорий, объясняющих пассивное состояние. Здесь могут быть причины двоякого рода: механические, зависящие от изменения поверхности, и химические—в силу понижения активности ионов. Еще Фарадей объяснял пассивность образованием пленки окислов на поверхности металла. В настоящее время Тамман (1923) полагает, что причина пассивности—в адсорбции кислорода на поверхности. Смитс (1914) видит причину пассивности в образовании нового аллотропического видоизменения металла. Из других теорий упомянем о теории Центнершвера об образовании двойного электрического слоя, теории Леблана о задержке гидратации иона, поступающего в раствор, о влиянии поверхностного натяжения на границе соприкосновения (G. Schmidt. 1923), об образовании пленки коллоидных окислов и др. Некоторые авторы полагают, что пассивное состояние есть нормальное, а обычное активное есть результат активирования данного металла растворенным водородом (Stapenhorst. 1917).

Пассивность играет громадную роль в технике, ибо техническое железо во многих случаях подвергается пассивированию (напр. для

кислотных операций). Пассивирование хрома применяется у хромовых и хромовоникелевых сталей, предохраняя их от ржавления.

Последнее время было обнаружено пассивное состояние металлов при обработке их органическими веществами—пиридином, хинолином, нафтохинолином и др. (1922).

§ 259. Деполяризация.

Поляризация весьма часто относится к нежелательным явлениям, и посему с ней обычно борются. У элементов она понижает ЭДС при электролизе требует повышенный вольтаж. Если она достигает значительной величины, то может вызвать новый процесс, который может оказаться вредным.

К числу факторов, понижающих поляризацию, относится перемешивание при концентрационной поляризации и повышение температуры как при этом, так и в других случаях, способствующее как диффузии, так равно и повышению скорости электродных процессов.

Во многих случаях поляризацию уничтожают прибавкой определенных веществ к электролитной жидкости. Такие вещества называют деполаризаторами. В целом ряде гальванических элементов в качестве анода применяют различные инертные электроды, особенно уголь, на котором при работе должен выделяться водород. Так как водород выделяется здесь при значительном перенапряжении, то чтобы избежать это, анод окружается каким-либо окислителем, переводящим водород в воду и уничтожающим перенапряжение. К числу таких деполаризаторов принадлежат следующие вещества.

Таблица 117.

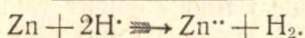
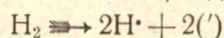
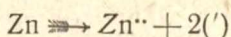
Потенциалы деполаризаторов по отношению к инертным электродам.

Электродные жидкости	E_n
CuO в 1n NaOH	—0·1
Ni ₂ O ₃ в 2·8n KOH	+0·48
HNO ₃ 6%	+0·92
1n KClO	+0·94
HNO ₃ 35%	+1·09
HNO ₃ 66%	+1·12
1n CrO ₃ в H ₂ SO ₄	+1·20
HNO ₃ 95%	+1·22
1n HClO ₃	+1·38
MnO ₂ в (0·5n H ₂ SO ₄ + 0·05n MnSO ₄)	+1·46
1n KMnO ₄	+1·52
PbO ₂ в 1n H ₂ SO ₄	+1·59

Деполаризатор может быть применен также и для замены одного электродного процесса другим и понижения таким образом вольтажа при электролизе. Так, при электролизе CuSO₄ с инертным анодом на последнем выделяется O₂ при вольтаже в 1·5 в. Если анодная жидкость будет содержать соль закиси железа, то кислород не будет выделяться, ибо он пойдет на окисление Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺. Этот процесс и будет анодным процессом с пониженным вольтажем в 0·4 в., при чем медь будет откладываться в прежнем количестве.

В качестве деполяризующих агентов берут часто различные катализаторы (напр. Pt-чернь), ускоряющие электродные процессы, или же разрушающие нерастворимые или плохо растворимые пленки вокруг электродов.

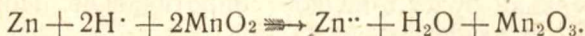
К числу наиболее типичных элементов с деполяризатором относится элемент Лекланше, применяемый в общежитии для звонков и для карманных фонариков. Он состоит из цинковой и угольной палочек, погруженных в 10—20% раствор NH_4Cl . Угольная палочка окружена деполяризатором MnO_2 . Химическая реакция, здесь идущая, складывается из двух электродных процессов:



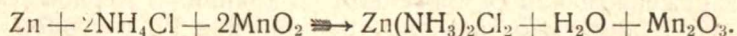
Водородный ион, необходимый для реакции, получается в результате гидролиза NH_4Cl



Прибавляемая MnO_2 окисляет водород в воду, превращаясь сама в Mn_2O_3 :



Сумма обоих процессов дает общую реакцию, идущую в элементе:



В отработанном элементе малорастворимый комплекс выкристаллизовывается на дне сосуда.

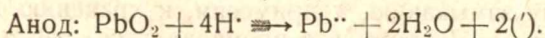
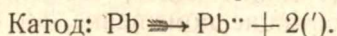
§ 260. Аккумуляторы.

Аккумуляторы играют в технике в высшей степени важную роль, ибо они позволяют запастись электрическую энергию и пользоваться ей по мере надобности. Аккумуляторы, подобно элементу Лекланше, имеют одну жидкость с твердым деполяризатором, ибо две жидкости при долгом хранении было бы невозможно удержать от диффузии.

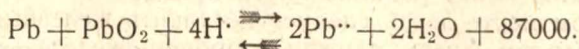
Аккумуляторы бывают свинцовые, железные, кадмиевые, ртутные и др.

Свинцовый аккумулятор изобретен Планте (1858). Он состоит из двух электродов: катода из свинцовой основы с губчатым свинцом и анода из свинцовой основы с PbO_2 в качестве деполяризатора. Свинец берется здесь благодаря большому перенапряжению выделяющегося на нем водорода и возможности восстанавливать PbSO_4 , получающийся при разрядке. Электролитом является 4-5н H_2SO_4 .

Механизм процесса, идущего в аккумуляторе, таков. При разрядке на обоих электродах идут следующие процессы.



Совместно:



Благодаря присутствию SO_4^{--} ионы Pb^{++} дают PbSO_4 , покрывающий постепенно пластины. В это время концентрация электролита заметно понижается, что и может быть обнаружено простым ареометром.

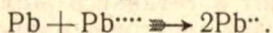
При зарядке идет обратный процесс — PbSO_4 превращается на катоде в Pb , на аноде — в PbO_2 .

Согласно электродному процессу на аноде, его потенциал зависит от концентрации водородного иона, и кроме того здесь выделяется $2\text{H}_2\text{O}$. Эта вода разбавляет кислоту, и в силу пористости пластин диффузия не успевает уравнивать концентрации. Это обуславливает различные потенциалы анода при зарядке и разрядке и посему неполную обратимость работы аккумулятора. Чем меньше ток в аккумуляторе, тем обратимее он работает. Посему короткое замыкание крайне вредно отзываясь на работе аккумулятора.

От силы работающего тока зависит также и емкость аккумулятора — чем меньше ток, тем больше емкость. Поэтому аккумулятор может „отдыхать“ — диффузия уравнивает концентрации, и емкость повышается.

Вполне заряженный аккумулятор имеет ЭДС около 2·2в. При падении вольтажа до 1·8в. активной массы остается мало, и посему дальнейшее падение идет весьма быстро. При полной разрядке в поверхностном слое совершенно не останется хорошо проводящей PbO_2 и посему при зарядке будет большое сопротивление. Поэтому не следует аккумулятор разряжать ниже 1,8в.

Не следует также и хранить аккумулятор без работы, все равно — в заряженном или разряженном состоянии. В первом случае он постепенно теряет емкость в силу растворения Pb в серной кислоте. Этот процесс идет особенно быстро при нечистых Pb и H_2SO_4 , ибо металлы более благородные отлагаются на Pb и дают гальванические пары. Это отложение может воспрепятствовать нужному здесь для восстановления PbSO_4 перенапряжению и таким образом совершенно испортить аккумулятор. Анод при стоянии также дает Pb^{+++} -ионы, диффундирующие к катоду и разряжающиеся с образованием Pb^{++} :



Кроме того анод содержит как основу Pb , дающий с PbO_2 пару, разряжающуюся с образованием PbSO_4 .

При стоянии аккумулятора в разряженном состоянии PbSO_4 постепенно кристаллизуется, и эти кристаллы совершенно изолируют остатки активной массы, что также создает затруднения при зарядке.

При приготовлении аккумулятора в решетки из свинца впрессовывают массу из PbO , Pb и органических веществ. Катоды делают больше анодов, обычно, на одну пластину, ибо с течением времени губчатый Pb сморщивается и понижает емкость. Анод же, наоборот, разбухает и может даже разрушить сосуд. Кроме того анод, работающий только одной стороной, сильно коробится.

Свинцовый аккумулятор обладает таким образом массой недостатков. Он имеет большой вес, занимает много места, его электролит неудобен, ибо дает кислые пары, портящие помещение, он очень чувствителен к короткому замыканию, к примесям, к хранению, и его пластины вообще не прочны. Поэтому все время ведутся работы по конструированию более рационального прибора.

На первом месте здесь следует поставить железный аккумулятор Эдиссона. Катодом здесь служит (порошок железа + окись ртути).

Последняя восстанавливается водородом в ртуть, препятствующую окислению железа, и кроме того поддерживающую его в активном состоянии, как менее благородный ингредиент пары. Анод состоит из $Ni(OH)_2$ с порошком Ni для лучшей проводимости и патокой для спайки. Электролит — 20% КОН.

Катод: $Fe \rightleftharpoons Fe(OH)_2$. Анод: $Ni_2O_3 \rightleftharpoons Ni(OH)_2$.

Что дает: $Fe + Ni_2O_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 + 3H_2O$.

Аккумуляторы Эдиссона распространены преимущественно в Америке, ибо для нас они дороги. ЭДС у них ~ 1.2 в.

Последнее время в радиотехнике аккумулятор Эдиссона вытесняется аккумулятором Юнгнера, содержащим Ni , Fe и $Cd(OH)_2$ и $NaOH$ в качестве электролита. ЭДС ~ 1.75 в.

Что касается теории чисто технических отделов электролиза — рафинирования металлов, гальваностегии, гальванопластики и различных электролитических производств, то см. превосходное руководство Н. А. Изгарышева. Электрохимия, посвященное преимущественно этим вопросам.

Задачи:

1. В аккумуляторе находится один литр 4н H_2SO_4 . Какова будет концентрация, если от аккумулятора взять два ампер-часа?

Реш.: $Pb + PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{++} + 2H_2O$. Два ампер-часа соответствуют $2.60.60 = 7200$ кулонов.

Согласно уравнению процесса, при разрядке на один моль свинца идет два моля H_2SO_4 , а посему число потребленных эквивалентов $= \frac{7200.2}{96500} = 0.1492$. Тогда осталось $4 - 0.1492 = \underline{3.851}$ эквивалентов.

2. В аккумуляторе находится 100 см.³ 2н H_2SO_4 . Для нее $\alpha = 0.5$; ЭДС = 1.88 в. Для свинца $E_0 = -0.12$ в. и для потенциала $Pb^{++} \rightleftharpoons Pb^{+++} = +1.80$ в. Растворимость $PbSO_4 = 1.26.10^{-4}$ молей в литре. Определить концентрацию Pb^{+++} на перекисном электроде?

Реш.: ЭДС аккумулятора получим как разность потенциалов отдельных электродов

$$E = E_0 + \frac{0.0002}{n} \lg C_{Pb^{++}} - E_0' - \frac{0.0002}{n} \lg \frac{C_{Pb^{+++}}}{C_{Pb^{++}}}.$$

Произведение растворимости $PbSO_4 = C_{Pb^{++}} \cdot C_{SO_4^{--}} = (1.26.10^{-4})^2$.

Если α для SO_4^{--} есть 0.5, то $C_{SO_4^{--}} = 0.5$ и $C_{Pb^{++}} = \frac{(1.26.10^{-4})^2}{0.5}$;

$$1.88 = -0.12 + \frac{0.0002}{n} 298 \lg \frac{(1.26.10^{-4})^2}{0.5} - 1.80 - \frac{0.0002}{2} 298 \lg \frac{C_{Pb^{+++}} \cdot 0.5}{(1.26.10^{-4})^2};$$

Откуда $\underline{C_{Pb^{+++}} = 4.5.10^{-17}}$.

Неводные растворы.

§ 261. Введение.

Если мы растворяем какой-либо простой электролит в воде, то он распадается в растворе на ионы, при чем оба иона будут в той или иной степени гидратированы. В немногих исключительных случаях здесь может наблюдаться полимеризация электролита или же его взаимодействие с водой—гидролиз. Полученная система в разведенном состоянии подчиняется одному из наиболее важных растворных законов—закону Кольрауша, согласно которому оба иона обладают независимыми друг от друга свойствами. По этому закону электропроводность раствора является суммой подвижностей ионов. Последние вычисляются из чисел переноса, являющихся т. о. основными величинами водной электрохимии.

Если электролит слабый, то в разбавленных растворах полной диссоциации нет, она изменяется от разведения, при чем имеется некоторая постоянная величина, от разведения не зависящая, и определяемая лишь природой слабого электролита. В этом содержание растворного ЗДМ—закона разведения Оствальда. Все явления в водных растворах, и особенно их электропроводность, вполне отчетливо могут быть объяснены названными закономерностями, являющимися таким образом основным фундаментом учения о водных растворах.

Если мы растворяем теперь электролит в неводном растворителе, то полученная система отнюдь не обладает таким простым строением, как водная. Благодаря частью малой диэлектрической постоянной растворителя, частью наличию большого химического сродства между веществом и растворителем, здесь наблюдается во-первых слабая степень электролитической диссоциации, и во-вторых сильное комплексобразование между веществом и растворителем. Комплексов образуется вообще несколько и все они обладают своими характерными электрохимическими свойствами. Получается весьма сложный конгломерат из ионов и молекул самых разнообразных сортов, находящихся между собой в чрезвычайно сложном равновесии. Если к этому еще прибавляется распадение солей под влиянием растворителя на кислоту и основание, то картина осложняется до последней степени. Отсюда ясно, что вышеизложенные простые закономерности водных растворов здесь не могут иметь места. Здесь не соблюдается ни закон Кольрауша, ни закон Оствальда, ибо нет возможности ориентироваться в числах переноса, и в растворе обычно много всяких ионов. В частности закон Кольрауша соблюдается только у типичных бинарных электролитов при весьма сильных разведениях.

Однако изучение неводных растворов является существенно необходимым. Во-первых благодаря их все возрастающему техническому значению, во-вторых потому, что явления, наблюдаемые в данной области, расширяют наши представления о таинственном процессе растворения, и посему изучение их дает множество указаний на состояние и водных растворов, и в третьих они представляют интерес и как таковые.

Для того, чтобы можно было ориентироваться в сложном лабиринте этих явлений, необходимо, повидимому, выбрать наиболее простые из них, на них установить законы и только потом распространить их и на более сложные явления. Необходимо найти и изучить системы, содержащие электролит не полимеризующийся, распадающийся на простые два иона, не дающие комплексов, хорошо во всех жидкостях растворимый и обладающий высокой степенью диссоциации.

Такие „идеальные“ электролиты были предложены Вальденом, изучившим на них основные законности неводных растворов. Вальден называет их „нормальными“ электролитами. К числу этих электролитов относятся четвертичные аммониевые соли NR_4X , где $R = CH_3$, C_2H_5 и др. и X —галоиды. Так что эти соли играют здесь собственно роль, аналогичную идеальному газу в термодинамике.

§ 262. Диэлектрическая постоянная.

При изучении неводных систем громадную роль играет диэлектрическая постоянная, определяющая диссоциирующую силу как данного растворителя, так и его раствора.

Если мы имеем два заряженных шарика с зарядами e_1 и e_2 , находящихся в некоторой среде на расстоянии r друг от друга, то сила, с которой они притягиваются, согласно закону Кулона будет

$$P = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2},$$

где ϵ —есть некоторая постоянная, характеризующая среду. Эта постоянная и есть диэлектрическая константа. Для вакуума ее принимают равной единице, для воздуха она немного больше, у жидких же и особенно у твердых веществ она значительно больше единицы.

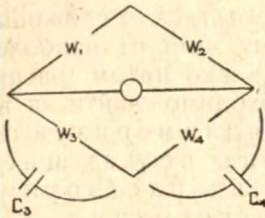
Существуют два основных метода определения ϵ —Нернста и Друде. Метод Нернста (1894) основан на сравнении емкости конденсатора с прокладкой из материала с известной ϵ с емкостью того же конденсатора с прокладкой из испытуемой жидкости. Та и другая емкость определяется по схеме мостика Витстона, при чем вместо двух сопротивлений W_3 и W_4 берут емкости конденсаторов C_3 и C_4 . (чертеж 294). Тогда телефон молчит, если

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{C_4}{C_3}.$$

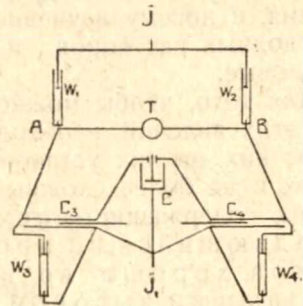
Схема расположения приборов такова (чертеж 295).

Переменный ток входит через J и J_1 . W_1 и W_2 —жидкостные остатки. C_3 и C_4 —измерительные конденсаторы, сконструированные так, что их емкость можно изменять совершенно определенным образом. C —сосуд, в который помещается испытуемая жидкость.

В начале измерения устанавливают $C_3 = C_4$ и включают C параллельно с C_3 . Тогда, чтобы восстановить равновесие, необходимо или увеличить емкость C_4 , или уменьшить C_3 . По величине этой ком-

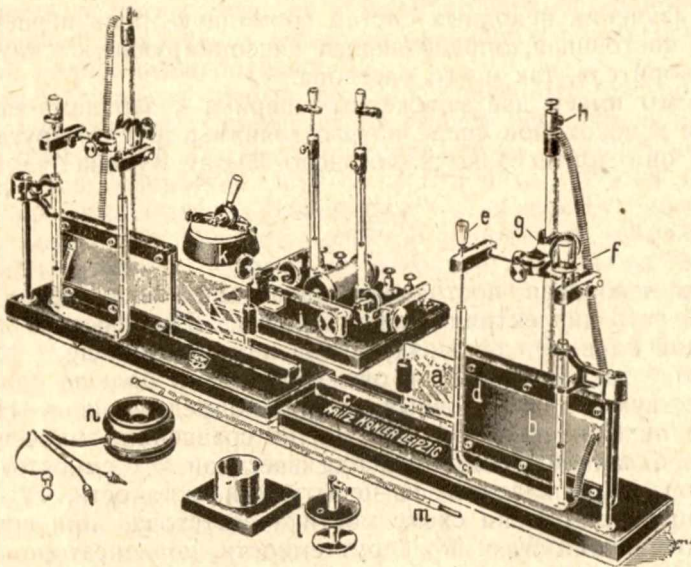


Чертеж 294. Схема метода Нернста для определения диэлектрической постоянной



Чертеж 295. Расположение приборов по методу Нернста.

пенсации судят о емкости C . Испытуемая жидкость обычно несколько проводит ток. Чтобы компенсировать эту проводимость, изменяют сопротивления W_3 и W_4 и приводят телефон T к полному молчанию. Вся установка имеет следующий вид:



Чертеж 296. Установка метода Нернста.

В качестве источника тока берется индуктор J со струнным или венельтовским прерывателем, дающим в телефоне беспорядочный шум без определенного тона. В качестве реостатов W_2 и W_4 берут трубки, наполненные жидкостью Маньянини (182 гр. маннита, 62 гр. H_3BO_3 на 1—1½ л. H_2O) и снабженные передвигающимися платинированными электродами. Жидкость Маньянини не меняет сопротивления с температурой („жидкий константан“).

Реостаты стоят на доске индуктора. Измерительные конденсаторы состоят из двух толстых латунных пластин b , между которыми передвигается стекло d длиной 12 см. (высота 8 см.).

Перемещение стекла точно учитывается по нониусу линейки C (до 0.1 мм.). Так как перемещение стекол неравномерно изменяет емкость, то их перед экспериментом специально калибруют.

Сопротивления W_3 и W_4 в принципе ничем от W_1 и W_2 не отличаются—те же трубки с жидкостью Маньянини и переставными платинированными электродами. Они помещены перед измерительными конденсаторами.

Сосуд, в который помещается испытуемая жидкость, состоит из никкелевого цилиндра ($3,6 \times 2,7$ см.) с эбонитовой крышкой l . Через крышку проходит трубка, к которой прикреплена пластина конденсатора, в трубку ставят термометр для измерения температуры. Расстояние между дном сосуда и пластиной конденсатора около 1 мм., так что для определения берут 1—2 см.³ жидкости. Все части прибора тщательно изолируют. В качестве нулевого инструмента берется телефон (~ 130 ом).

При измерении прежде всего уравнивают W_1 и W_2 . Для этого вводят коммутатор между A и B , так что W_1 и W_2 можно включать попеременно к A и B . Включая теперь то W_1 , то W_2 и регулируя W_2 и C_4 , отыскивают телефонный минимум. Тогда $W_1 = W_2$ и $C_4 = C_3$. Потом включают испытуемую жидкость—то вместе с C_3 , то вместе с C_4 , и отыскивают минимум, передвигая стеклянные пластинки.

То же самое проделывают с жидкостью с хорошо известной ϵ , при чем здесь берут H_2O , $C_6H_5NO_2$, C_6H_6 , эфир, $C_6H_5NH_2$ и др., и кроме того с пустым конденсатором. Этих данных достаточно для вычисления ϵ .

Метод Друде (1897) использует соотношение между ϵ и длинами электрических волн в воздухе и в испытуемой жидкости.

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\mu}} \right)^2.$$

Если через разрядник K проскакивает искра, то в системе AK , а за сим и в BC , образуются электрические волны, распространяющиеся на B' . Волны образуются лишь в том случае, если система BB' находится в резонансе с BC , что достигается передвижением B или B' . Волны обнаруживаются безэлектродной трубкой g лучше всего с Na , которая светится в случае наличия в системе стоячих волн. При хорошем свечении расстояние между B и B' равно целому кратному половине длины волны, так что два положения B' , при которых наблюдается свечение, отстоят друг от друга на $\frac{\lambda}{2}$. Измеряют это расстояние в воздухе и в испытуемой жидкости и вычисляют ϵ .

Чертеж 297. Схема метода Друде.

Диэлектрические постоянные наиболее важных растворителей сопоставлены в прилагаемых таблицах.

Таблица 118.

Диэлектрическая постоянная неорганических растворителей.

НАЗВАНИЕ	ϵ	НАЗВАНИЕ	ϵ
H ₂ SO ₄	> 84	S ₂ Cl ₂	5.0
H ₂ O	80.7	PCl ₃	4.7
SbCl ₃	33.2	SnCl ₄	3.2
NH ₃	22.7	Br ₂	3.18
SO ₂	14.0	CS ₂	2.6
AsCl ₃	12.6	N ₂ O ₄	2.6
POCl ₃	12.4	(CN) ₂	2.5
SOCl ₂	9.05	Cl ₂	2.15
H ₂ S	5.93	Ni(CO) ₄	2.2

Таблица 119.

Диэлектрическая постоянная органических растворителей.

ФОРМУЛА	ϵ	ФОРМУЛА	ϵ
HCN	95	(CH ₃ .COH) ₃	11.8
HCONH ₂	84	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	10.6
CH ₃ CONH ₂	59.2	C ₆ H ₅ .OH	9.68
C ₂ H ₄ (CN) ₂	57.3	C ₉ H ₇ N	8.8
(CH ₃) ₂ SO ₄	55.0	HCOOC ₂ H ₅	8.27
HCOOH	47.87	C ₆ H ₅ .NH ₂	7.3
(CH ₂ OH) ₂	41.2	CH ₃ J	7.1
C ₄ H ₃ .COH	39.4	C ₃ H ₅ Br	7.0
CH ₃ NO ₂	39.4	C ₆ H ₅ COOCH ₃	6.62
C ₆ H ₅ .NO ₂	37.5	C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl	6.4
CH ₃ .CN	35.8	(CH ₃) ₂ S	6.2
CH ₃ .OH	31.2	CH ₃ .COOH	6.05
C ₂ H ₅ CyS	29.6	C ₆ H ₅ .NHCH ₃	6.01
C ₂ H ₅ NO ₂	29.5	C ₅ H ₁₁ N	5.8
C ₂ H ₅ CN	27.7	C ₆ H ₅ Br	5.6
o-CH ₃ .C ₆ H ₄ .NO ₂	26.0	C ₆ H ₅ .CH ₂ NH ₂	5.2
C ₆ H ₅ .CN	26.0	CHCl ₃	4.88
C ₂ H ₅ OH	25.8	C ₂ H ₄ Br ₂	4.87
CH ₃ .COH	21.0	C ₆ H ₅ J	4.6
CO(CH ₃) ₂	20.7	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	4.48
m-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	20.6	(C ₂ H ₅) ₂ O	4.37
i-C ₄ H ₉ OH	18.9	C ₆ H ₅ OCH ₃	3.55
o-CH ₃ .C ₆ H ₄ .CN	18.4	(CH ₃) ₃ N	2.95
(CH ₃ .CO) ₂ O	17.9	CS ₂	2.6
C ₆ H ₅ .COH	16.9	C ₆ H ₆	2.29
C ₆ H ₅ CH ₂ .CN	16.7	CCl ₄	2.25
CH ₃ .COCl	15.9	C(NO ₂) ₄	2.13
C ₆ H ₅ .COCH ₃	15.5	C ₆ H ₁₂	2.05
C ₅ H ₅ N	12.5	C ₆ H ₁₄	1.88

Диэлектрическая постоянная находится в совершенно определенной связи с самыми разнообразными свойствами жидкостей. На первом плане здесь стоит их диссоциирующая способность—чем выше ϵ ,

тем с меньшей силой ионы притягиваются друг к другу, тем они лучше проводят ток (Нернст. 1893).

Кроме того, в целом ряде случаев наблюдается определенная зависимость ϵ от скрытой теплоты парообразования (симбатность), от температуры кипения, от капиллярной константы a^2 , от кохезии и от степени ассоциации. Так что наиболее сильно ассоциированные растворители являются в то же время и хорошими диссоциаторами. Однако все эти закономерности не охватывают всей массы растворителей и являются групповыми.

Диэлектрическая постоянная находится также в совершенно определенном соотношении как с химическим составом, так и с строением данной жидкости. См. многочисленные работы Д. К. Добросердова (1911 и позже).

Жидкости с высокими ϵ и сильной ассоциацией в большинстве случаев сравнительно хорошо проводят ток сами. Такое явление называется автоионизацией.

Таблица 120.

Удельная электропроводность неорганических растворителей.

Формула	Т-ра	κ	Формула	Т-ра	κ
HNO ₃	18	4·3·10 ⁻²	NH ₃	-33·5	1·0·10 ⁻⁷
H ₂ SO ₄	25	1·06·10 ⁻²	AsCl ₃	25	1·10 ⁻⁷
J ₂	112	2—6·10 ⁻⁵	SO ₂	0	5·0·10 ⁻⁸
HCN	0	3·3·10 ⁻⁶	HBr	-70	5·0·10 ⁻⁸
POCl ₃	25	2·10 ⁻⁶	HCl	-90	1·0·10 ⁻⁸
SO ₂ Cl ₂	25	2·10 ⁻⁶	BCl ₃	25	1·10 ⁻⁸
H ₂ S	-60	4·10 ⁻⁷	S ₂ Cl ₂	25	1·10 ⁻⁸
HJ	-50	2·0·10 ⁻⁷	Br ₂	18	1·10 ⁻⁸
			Cl ₂	-35	1·10 ⁻¹⁶

Таблица 121.

Удельная электропроводность органических растворителей.

Формула	Т-ра	κ	Формула	Т-ра	κ
CH ₃ CONH ₂ . . .	100°	4·3·10 ⁻⁵	C ₆ H ₅ COCH ₃ . .	25°	1—2·10 ⁻⁷
HCOOH	25°	1,5—6·5·10 ⁻⁵	C ₆ H ₅ N	25°	1·10 ⁻⁷
C ₂ H ₅ OH	25°	6·5·10 ⁻⁶	C ₆ H ₅ CONH ₂ . .	25°	1·10 ⁻⁷
HCONH ₂	25°	2·8·10 ⁻⁶	C ₂ H ₅ Cy	25°	0·8—1·5·10 ⁻⁷
CH ₃ OH	25°	1,5—2·0·10 ⁻⁶	CH ₃ COOH	25°	0·8—1·5·10 ⁻⁷
C ₂ H ₄ Cy ₂	25°	1—2·10 ⁻⁶	C ₃ H ₇ OH	15°	0·8·10 ⁻⁷
C ₆ H ₅ ·CH ₂ OH . .	25°	1·76·10 ⁻⁶	(CH ₃) ₂ CO	25°	0·5—1·5·10 ⁻⁷
CH ₃ CONH ₂ . . .	0°	1·2—2·7·10 ⁻⁶	C ₂ H ₅ ·NH ₂	-33°	5·10 ⁻⁸
CH ₃ COCl	25°	1·10 ⁻⁶	C ₆ H ₅ ·CN	25°	5·10 ⁻⁸
(CH ₃ ·CO) ₂ O . . .	43°	4·5·10 ⁻⁷	C ₆ H ₅ ·CH ₂ Cy . .	25°	5·10 ⁻⁸
CH ₃ ·COOC ₂ H ₅ .	25°	4·5·10 ⁻⁷	CH ₂ O·CH·CH ₂ Cl	25°	4·10 ⁻⁸
C ₅ H ₁₁ OH	25°	4·10 ⁻⁷	C ₆ H ₅ ·NO ₂	25°	2·10 ⁻⁸
(CH ₃ CONH) ₃ . . .	25°	3·4·10 ⁻⁷	C ₆ H ₅ ·NH ₂	25	1·10 ⁻⁸
(CH ₂ OH) ₂	0°	2—4·10 ⁻⁷	N(CH ₃) ₃	-33·5	2·2·10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₅ OH	25°	15—20·10 ⁻⁷	(C ₂ H ₅) ₂ O	20·5	2·10 ⁻¹⁰
C ₄ H ₉ ·CONH ₂ . .	25°	1·5·10 ⁻⁷	C ₆ H ₆	25	10 ⁻¹⁴ —10 ⁻¹⁵

§ 263. Предельная электропроводность и коэффициент α .

У водных растворов сильных электролитов предельная электропроводность сравнительно легко может быть получена экспериментально. Это дает возможность вычислять Λ_∞ и для слабых электролитов по закону Кольрауша. Так как у неводных растворов закон Кольрауша не соблюдается и так как работа при больших разведениях здесь очень трудна, то для получения Λ_∞ приходится прибегать к эмпирическим формулам и экстраполяции. Экспериментально электропроводность можно определять при ν не выше 10000 и экстраполировать к бесконечному разведению. Эмпирические формулы имеют обычно такой вид:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_\nu + d_\nu,$$

где d_ν —поправка.

Эта поправка бывает вообще разной. Наиболее популярна формула Кольрауша, приложимая и для водных растворов.

$$\Lambda_\infty = \Lambda_\nu + a\sqrt[3]{C},$$

где a —есть константа и C —концентрация. Она преобразовывается в

$$\Lambda_\infty = \Lambda_\nu + \frac{a}{\sqrt[3]{\nu}} = \Lambda_\nu + \frac{a}{\nu^{0.33}}.$$

Применяют $\nu^{0.45}$ и $\nu^{0.5}$ чисто эмпирически.

Таблица 122.

Λ_∞ по формуле $\nu^{0.45}$.

Растворитель	LiJ	NaJ	KJ	$N(C_2H_5)_4J$
CH_3OH	104.2	—	117.4	121.9
C_2H_5OH	—	—	51.2	55
$(CH_3)_2CO$	174	184.5	185.4	—
CH_3CN	—	194	198.7	195.1
C_6H_5CN	—	49.8	—	53.5
C_5H_5N	—	71	—	71

Таблица 123.

Величины d_ν для неводных растворов.

Растворитель	$\nu = 256$	2^9	2^{10}	2^{11}	2^{12}	2^{13}	2^{14}	50000
$HCONH_2$	1.40	1.05	0.75	—	—	—	—	—
H_2O	6.1	4.3	3.20	2.3	—	—	—	—
$C_6H_5NO_2$	6.6	4.9	3.5	2.6	—	—	—	—
$C_6H_5.CN$	—	10	7.2	5.2	3.8	2.8	2.1	1.24
$C_6H_5.COCH_3$	—	—	7.2	5.2	3.8	2.7	2.0	1.25
C_2H_5OH	—	10.5	7.7	5.7	4.2	3.0	—	—
CH_3NO_2	18.5	13.0	9.0	6.9	5.0	—	—	—
C_6H_5OH	—	12.7	9.5	7.0	5.0	—	—	—
CH_3OH	20	15	10.8	8.0	5.8	—	—	—
CH_3CN	34.5	25.5	18.4	13.4	9.8	7.2	—	—
C_6H_5N	—	27.5	21.0	15.3	11.3	8.2	5.9	—
$(CH_3)_2CO$	—	42	31	22.5	16.5	11.9	8.7	5.4

Как видно из таблицы, d_v весьма сильно колеблется у разных растворителей для одной и той же соли, в то время как опыт показывает, что в одном и том же растворителе оно одинаково для разных солей. Из последнего обстоятельства следует, что d_v должно быть связано определенным образом именно с растворителем. Вальден предложил следующую эмпирическую формулу

$$\underline{d_v \cdot \epsilon \cdot \eta_{\infty} \cdot v^{0.45} = \text{const.} = \sim 51.4.}$$

т.е. d_v обратно пропорционально диэлектрической постоянной, вязкости и разведению, что собственно вполне естественно.

Таблица 124.

Константа 51.4 по формуле Вальдена.

Растворитель	$v = 2^8$	2^9	2^{10}	2^{11}	2^{12}	2^{13}	2^{14}	50000
HCONH ₂ . .	51.4	52.6	51.4	—	—	—	—	—
H ₂ O	52.7	50.8	51.6	50.7	—	—	—	—
C ₆ H ₅ NO ₂ . .	52.0	52.5	51.4	52.2	—	—	—	—
C ₆ H ₅ CN . . .	—	52.4	51.7	51.0	50.9	51.2	52.5	51.2
C ₆ H ₅ COCH ₃ .	—	—	52.7	51.9	51.9	50.5	51.1	52.8
C ₂ H ₅ OH . . .	—	50.6	50.7	51.2	51.5	50.3	—	—
CH ₃ NO ₂ . . .	—	51.7	50.5	51.2	50.7	—	—	—
C ₆ H ₅ COH . .	—	50.2	51.1	51.6	50.5	—	—	—
CH ₃ OH	50.5	51.7	50.9	50.9	51.1	—	—	—
CH ₃ CN	51.9	52.5	51.7	51.4	51.6	—	—	—
C ₅ H ₅ N	—	50.3	51.2	5.2	52.6	50.9	51.3	—
(CH ₃) ₂ CO . .	—	51.0	51.5	51.0	51.0	50.4	50.4	51.6

Вышеприведенная формула представляет из себя т. о. грандиозное обобщение, ибо по ней можно вычислить электропроводность для любого разведения. Вальден называет ее „законом разведения“ для неводных растворов. Водные растворы также ей подчиняются, ибо вода дает очень стойкую константу.

Вычисления по ней производятся следующим образом: по диэлектрической постоянной и по вязкости вычисляют для данного v поправку d_v . Отсюда получают $\Lambda_{\infty} = \Lambda_v + d_v$ и коэффициент $\alpha = \Lambda_v / \Lambda_{\infty}$. По предельной электропроводности можно теперь, зная соответственные d_v , получить Λ для любого v .

§ 264. Зависимость между α и ϵ .

Вальден (1905) нашел чисто эмпирическим путем, что для $N(C_2H_5)_4J$ в разных растворителях при одинаковых α

$$\underline{\epsilon \sqrt[3]{v} = \text{const.}}$$

Таблица 125.

Константы $\varepsilon \sqrt[3]{v}$ для разных α .

α	const.
0.47	75
0.5	80
0.66	124
0.67	130
0.83	240
0.85	260
0.91	370

Если $\alpha = 0.5$, то по закону Оствальда

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{1}{2v} \text{ и } \varepsilon \sqrt[3]{v} = 80.$$

Из этих формул имеем:

$$\sqrt[3]{K} = \frac{1}{\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{2}} \text{ и } \sqrt[3]{v} = \frac{80}{\varepsilon}.$$

Подставляя, получим

$$\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon} = \frac{1}{80 \sqrt[3]{2}} = 0.00992.$$

Если возьмем теперь различные соли в разных растворителях, то данная величина действительно оказывается постоянной.

Таблица 126.

Постоянство $\varepsilon \sqrt[3]{v}$ и $\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon}$ для $\alpha = 0.5$.

Растворитель	ε	Электролит	v	K	$\varepsilon \sqrt[3]{v}$	$\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon}$
H ₂ O	81.7	AgNO ₃	0.7	0.72	73	0.0109
HCOOH	62	NaCl	2.1	0.24	79	0.0100
C ₄ H ₉ COH . . .	42	N(C ₂ H ₅) ₄ J . . .	5.0	0.10	72	0.0110
CH ₃ .NO ₂ . . .	41.8	"	6.5	0.077	78	0.0102
CH ₃ CN	36.4	KJ	11.0	0.045	81	0.0098
CH ₃ OH	35.4	LiNO ₃	9.0	0.056	74	0.0108
C ₂ H ₅ OH	25.4	LiCl	35.0	0.014	83	0.0095
C ₂ H ₅ OH	25.4	NH(C ₂ H ₅) ₂ HCl	40.0	0.0125	87	0.0092
NH ₃	22	NaNO ₃	70	0.0071	90	0.0087
(CH ₃) ₂ CO . . .	21.2	KJ	60	0.0083	83	0.0096
C ₆ H ₅ .CH ₂ CN .	15.0	N(C ₂ H ₅) ₄ J . . .	150	0.0033	80	0.0099
C ₅ H ₅ N	12.4	KJ	300	0.0017	83	0.0096

Если $\alpha = 0.66$, то

$$\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon} = 0.00846.$$

И для $\alpha = 0.85$,

$$\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon} = 0.00669.$$

Экстраполируя к полной диссоциации, т. е. к $\alpha = 1$, получим

$$\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon} = 0.0054.$$

Откуда

$$K = (0.0054 \cdot \varepsilon)^3.$$

Таблица 127.

Экстраполяционная константа разведения.

Растворитель	ε	Электродлит	K выч.	K найд.
H ₂ O	81.7	KCl	0.086	0.080
CH ₃ CN	36	NaJ	0.0074	0.0079—0.0036
CH ₃ OH	32	NaJ	0.0052	0.0086—0.0030
C ₂ H ₅ OH	25.4	N(C ₂ H ₅) ₄ J	0.0026	0.0032—0.0020
C ₆ H ₅ CN	26	NaJ	0.0028	0.0039—0.0014
NH ₃	22	KBr	0.0017	0.0021—0.0023
"	22	KNO ₃	0.0017	0.0017—0.0018
(CH ₃) ₂ CO	21.8	NaJ	0.0011	<0.0033
"	21.8	KJ	0.00035	<0.0030 <0.0021
C ₄ H ₉ OH	18.9	NaJ	0.131	0.0012
SO ₂	13	NH ₄ J	—	0.00047
HCONH ₂	94	N(C ₂ H ₅) ₄ J	—	0.12

Если вместо α в табл. 125 взять $1 - \alpha$, то произведение

$$(1 - \alpha) \varepsilon \sqrt[3]{v} = \sim 41.5.$$

Это формула Мак-Коя (1908). Отсюда

$$1 - \alpha = 41.5 \frac{C^{1/3}}{\varepsilon},$$

т.е. недиссоциированная часть пропорциональна линейной концентрации, т.е. расстоянию между молекулами, и обратно пропорциональна диэлектрической постоянной.

Таблица 128.

Константа Мак-Коя.

α	$\varepsilon \sqrt[3]{v}$	$1 - \alpha$	$(1 - \alpha) \varepsilon \sqrt[3]{v}$
0.47	75	0.53	39.8
0.50	80	0.5	40.0
0.66	124	0.34	42.2
0.67	130	0.33	42.9
0.83	240	0.17	40.8
0.86	260	0.14	39.0
0.91	370	0.09	—

§ 265. Вычисление K из ε и концентрации.

Вальден нашел, что если—для одного и того же растворителя— для одной концентрации v_1

$$K' = \frac{\alpha'^2}{(1 - \alpha')v'},$$

и для другой

$$K'' = \frac{\alpha''^2}{(1 - \alpha'')v''},$$

то

$$\frac{K'}{K''} = \frac{1 - \alpha'}{1 - \alpha''},$$

т.-е.

$$\frac{K'}{1 - \alpha'} = \frac{K''}{1 - \alpha''} = \text{const.} = K_1.$$

Отсюда естественно предположить, что, подобно $\frac{\sqrt[3]{K}}{\varepsilon}$, и $\frac{\sqrt[3]{K_1}}{\varepsilon}$ должно быть постоянной величиной.

Таблица 129.

Постоянство величины $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}}$.

Растворитель	$\frac{K}{1 - \alpha} = K_1$	ε	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}}$
HCONH ₂	1.88	94	76.2
H ₂ O	1.2	81.7	77
CH ₃ NO ₂	0.15	41.8	78.7
CH ₃ CN	0.10	36.4	78.5
CH ₃ OH	0.093	35.4	78.1
C ₂ H ₅ CN	0.042	27.5	79.1
C ₂ H ₅ OH	0.0345	25.4	78.0
NH ₃	0.022	22	78.5
(CH ₃) ₂ CO	0.019	21	78.7
SO ₂	0.00489	13	76.6
C ₅ H ₅ N	0.00489	12.4	73

Сопоставив теперь

$$\frac{K}{1 - \alpha} = K_1; (1 - \alpha)\varepsilon \sqrt[3]{v} = 41.5; \text{ и } \frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} = 78,$$

исключим из них K_1 и вычислим K .

Из третьего:

$$K_1 = \frac{\epsilon^3}{78^3}.$$

Из первого:

$$\frac{K}{1-\alpha} = \frac{\epsilon^3}{78^3}.$$

Из второго:

$$1-\alpha = \frac{41.5}{\epsilon \sqrt[3]{v}}.$$

Подставляя в предыдущую формулу, имеем

$$\frac{K \cdot \epsilon \sqrt[3]{v}}{41.5} = \frac{\epsilon^3}{78^3}.$$

Откуда

$$K = \epsilon^2 \cdot C^{1/3} \cdot 0,000086.$$

Таблица 130.

Соотношение между K и ϵ .

Растворитель	v	K выч.	K найд.
H_2O	32	0.18	0.17
CH_3OH	70	0.050	0.048—0.056
.	400	0.0146	>0.0133
$(CH_3)_2CO$	240	0.0059	0.0056

§ 266. Температурный коэффициент электропроводности.

Электропроводность неводного раствора является функцией весьма многих величин: диэлектрической постоянной, вязкости, степени диссоциации, температуры, разведения и проч. Повышение температуры обычно повышает электропроводность, ибо: 1) понижается вязкость, 2) увеличивается диссоциация, 3) происходит деполимеризация комплексов и 4) имеет место десольватация ионов. Два последних обстоятельства ведут к уменьшению объема иона и к увеличению таким образом его подвижности.

Повышение температуры вызывает также и факторы, понижающие электропроводность, однако они обычно не покрывают предыдущих. К числу этих факторов относятся: 1) уменьшение ϵ , 2) распад проводящих комплексов, 3) невыгодное направление теплот ионизации и др.

С уменьшением концентрации температурный коэффициент здесь обычно также увеличивается. Вальден (1905) нашел, что для $N(C_2H_5)_4J$ температурный коэффициент тем выше, чем ниже предельная электропроводность в данном растворителе, т.-е.

$$\Lambda_{\infty} \cdot C = \text{const.}$$

Таблица 131.

Температурные коэффициенты для $N(C_2H_5)_4J$.

Растворитель	Λ_{∞}	C	$\Lambda_{\infty} \cdot C$
$CH_3 \cdot CONH_2$	~200	0·0068	1·36
$CH_3 \cdot COCl$	~172	0·008	1·36
$CH_3 \cdot NO_2$	120	0·0137	1·64
$(CH_3 \cdot CO)_2O$	76	0·0179	1·36
$CH_2O \cdot CH \cdot CH_2Cl$	66·8	0·0209	1·40
C_2H_5OH	60	0·0238	1·43
$C_4H_9 \cdot CONH_2$	50	0·0267	1·34
C_6H_5CN	56·5	0·024	1·36
$C_6H_5 \cdot NO_2$	40	0·0254	0·98
$HCONH_2$	29·5	0·0435	1·30

Отступления от этих правил обычно имеют причиной комплексообразование, особенно благоприятное у поливалентных ионов в средах с малой ϵ .

§ 267. Электропроводность и вязкость.

Согласно вышесказанному электропроводность определяется не только подвижностями ионов, но и в весьма сильной степени вязкостью среды. При одинаковой диссоциирующей способности, т.е. одинаковых ϵ и α , электропроводность для одного и того же электролита может дать сильно разнящиеся цифры. Так для $AgNO_3$ имеем:

Растворитель	ϵ	Λ
$C_6H_5 \cdot CN$	26	11·90
$C_3H_7 \cdot CN$	26·5	48·90

Вальден (1906) нашел, что

$$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{const.}$$

для одного и того же электролита в разных растворителях. Так, для $N(C_2H_5)_4J$ — $\text{const.} = 0·700$; $KJ = 0·650$, $NaJ = 0·567$ и т. д.

Вообще у разных электролитов она колеблется между 0,5—1,0. Данная законность оказалась справедливой и для смесей растворителей, одним из которых может быть и вода, однако лишь в малых концентрациях. Она не соблюдается также и у весьма вязких жидкостей (глицерин, глицоль, формамид и др.).

Данная законность не является собственно эмпирической, ибо она выведена чисто теоретическим путем Р. Херцогом (R. Herzog. 1910). Для вывода сопоставляются две формулы для диффузии: Эйнштейна и Нернста (стр. 174 и стр. 173, 429).

Согласно первой

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

и второй

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{l_a} + \frac{1}{l_k} \right) \frac{1}{2RT}.$$

Удельный объем, т.е. объем занимаемый одним граммом вещества, будет

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 n,$$

где n —число частиц в 1 гр. и r —их радиус. Откуда

$$n = \frac{v}{\frac{4}{3}\pi r^3}.$$

Если число Авогадро N поделим на n , то получим число граммов в моле, т.е. молекулярный вес

$$M = \frac{N}{n}.$$

Подставляя сюда n , имеем

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{N}{v} \dots \dots \dots (1)$$

Определим r из формулы Эйнштейна и возведем его в куб

$$r^3 = \left(\frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi D\eta} \right)^3.$$

Подставим в предыдущее выражение:

$$M = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi D\eta} \right)^3 \frac{N}{v}.$$

Преобразуем следующим образом:

$$M = \frac{R^3}{152\pi^2 N^2} \left(\frac{T}{\eta D} \right)^3 \frac{1}{v} \dots \dots \dots (2)$$

Определим D^3 из формулы Нернста:

$$D^3 = \left(\frac{2RT}{1/l_k + 1/l_a} \right)^3.$$

Подставим в (2):

$$M = \frac{R^3 T^3 (1/l_k + 1/l_a)^3}{152\pi^2 N^2 \eta^3 v \cdot 2^3 \cdot R^3 T^3}.$$

Сокращая, получим

$$M = \left(\frac{1}{152\pi^2 N^2 2^3} \right) \frac{(1/l_k + 1/l_a)^3}{\eta^3 v}.$$

Обозначим величину стоящую в скобках через K , тогда

$$M = K \frac{(1/l_k + 1/l_a)^3}{\eta^3 v}.$$

И отсюда

$$\sqrt[3]{Mv} = \sqrt[3]{K} \frac{1/l_k + 1/l_a}{\eta}$$

Здесь Mv —есть молекулярный объем. При большем разведении можно воспользоваться законом Кольрауша. Тогда

$$\sqrt[3]{M_1 v_1} = \sqrt[3]{K} \frac{1}{l_k \eta}$$

где $M_1 v_1$ —будет ионный объем. Подставим в K числовые значения величин

$$\sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{\frac{1}{152\pi^2 N^2 2^3}} = 1.042 \cdot 10^{-4}$$

Тогда

$$l_k \eta = \frac{1.042 \cdot 10^{-4}}{\sqrt[3]{M_1 v_1}} = \text{const. и } l_a \eta = \frac{1.042 \cdot 10^{-4}}{\sqrt[3]{M_2 v_2}} = \text{const.}$$

Следовательно

$$(l_a + l_k) \eta = \Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{const.}$$

Таблица 132.

Правило Вальдена для $N(C_2H_5)_4J$ при $t^\circ = 25^\circ C$.

Растворитель	η_{∞}	Λ_{∞}	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$
$(CH_3)_2CO$	0.00316	225	0.711
CH_3CN	0.00346	200	0.692
CH_3COCl	0.00387	172	0.666
CH_3OH	0.00580	124	0.719
CH_3NO_2	0.00619	120	0.743
$(CH_3CO)_2O$	0.00860	76	0.654
$CH_2O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	0.0109	66.8	0.688
C_2H_5OH	0.0108	60	0.648
C_6H_5CN	0.0125	56.5	0.706
C_6H_5COH	0.0140	42.5	0.595
C_4H_9COH	0.0149	50	0.795
$C_6H_5NO_2$	0.0182	40	0.728
$C_6H_5CH_2CN$	0.0193	36	0.695
—	—	—	—
$HCONH_2$	0.0321	~ 25	0.802
$CH_2OH \cdot CH_2OH$	0.1679	~ 8	~ 1.3
H_2O	0.00891	112.5	1.00

§ 268. Сольватация ионов.

Если сравнить теперь предыдущие константы для различных солей в разных растворителях, то легко подметить, что

$$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \sqrt{M} = \text{const.} = 11.1,$$

где M —молекулярный вес соли.

Таблица 133.

Постоянство произведения $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \sqrt{M}$.

Соль	M	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \sqrt{M}$
$N(CH_3)_4J$	201.1	0.745	10.6
$N(C_2H_5)_4J$	257	0.700	11.2
$N(C_3H_7)_4J$	313.2	0.624	11.1
$N(C_5H_{11})_4J$	425	0.557	11.5
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot HNC_5H_{11}$	314	0.632	11.2
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot HN(C_5H_{11})_3$. . .	456	0.509	10.9

В силу того, что у этих солей $\Lambda_{\infty} \eta_{\infty}$ не зависит от температуры, Вальден полагает, что эти соли ведут себя в растворе нормально, т. е. не полимеризованы, диссоциированы на два иона и не сольватизированы. Это подтверждается также и соблюдением у данных солей всех вышеизложенных закономерностей с особой строгостью. Т. о. принимается, что ионы этих солей не сольватизированы.

Так как формула Вальдена выведена Херцогом из формулы Эйнштейна, приложимой к частицам, объем которых велик сравнительно с частицами растворителя, то мы вправе считать M, который будет получаться для других солей, за молекулярный вес комплекса из (соли + растворитель). Напр. для NaJ имеем

$$\Lambda_{\infty} \eta_{\infty} = 0.567.$$

$$\text{Откуда} \quad \Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \cdot \sqrt{M} = 11.1 = 0.567 \sqrt{M}$$

Тогда $M = 383$. Вычитая отсюда молекулярный вес NaJ = 150, получим $\Delta = 383 - 150 = 233$. Это будет молекулярный вес растворителя, сольватизировавшего NaJ. Так как J' считаем не сольватизированным, то весь растворитель находится около Na'. Если растворитель CH_3OH с молекулярным весом 32, то его около Na' находится $233:32 = \sim 7$ молекул.

Тогда C_2H_5OH будет 5, ацетона—4, пиридина—3 молекулы и т. д. Само собой разумеется, что эти цифры наименьшие, ибо возможно, что ионы нормальных электролитов также сольватизированы.

Таблица 134.

Молекулярный вес ионной оболочки.

С о л ь	M	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \sqrt{M}$	Δ
RbJ.	212.4	0.806	11.7	0
KJ.	166	0.650	8.38	126
NaJ.	150	0.567	6.94	233
LiJ.	134	0.565	6.54	252
LiBr	87	0.548	5.11	323
LiCl	42.5	0.500	3.26	450
KCyS.	97	0.587	5.78	261
$\frac{1}{2}CoCl_2$	65	0.466	3.76	502

Таблица 135.

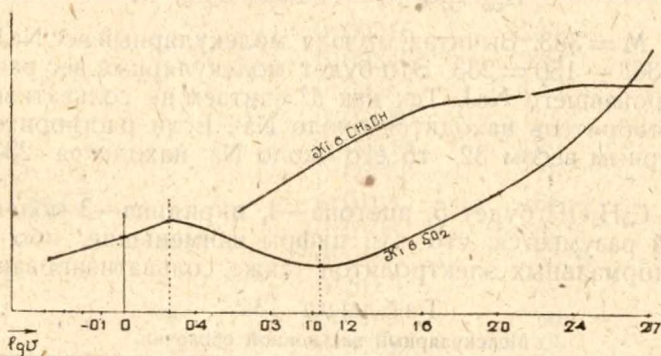
Сольватация ионов.

Растворитель	Rb'	K'	Na'	Li'	J'	Br'	Cl'	CyS'	$1/2\text{Co}''$
CH ₃ OH	0	4	7	8	0	2	6	4	9
C ₂ H ₅ OH	0	3	5	5—6	0	1—2	4—5	3	6—7
(CH ₃) ₂ CO	0	2—3	4	4—5	0	1—2	3—4	2—3	5—6
C ₆ H ₅ .NO ₂	0	1	2	2	0	1	2	1	2

§ 269. Аномальный ход кривой электропроводности.

Если мы будем разводить раствор, то его молекулярная электропроводность будет увеличиваться в силу повышения электролитической диссоциации. Это имеет место как у водных, так и у неводных растворов.

Если же в системе будут иметь место различные осложняющие факторы, как-то полимеризация, комплексообразование, сольволиз и др., то электропроводность с разбавлением может уменьшиться или дать максимум или минимум. Так как вышеупомянутые осложняющие факторы чаще всего имеют место у неводных растворов, то такой аномальный ход кривой электропроводности наблюдается преимущественно у них.

Чертеж 298. Аномальный ход кривой электропроводности KJ в SO₂.

Причинами аномального хода кривой электропроводности являются: полимеризация, образование проводящих комплексов, сольволиз и изменение ϵ в зависимости от концентрации.

1. Полимеризация. Полимеризация может быть обнаружена в растворе самыми разнообразными методами: измерением осмотического давления, депрессией, измерением упругости пара растворов, по закону распределения, по $D\eta/\bar{M} = \text{const.}$, по понижению растворимости и проч.

На молекулярный вес соли в растворе, определяемый осмотическими методами, влияют следующие факторы: диссоциация—уменьшая \bar{M} , полимеризация—увеличивая \bar{M} и сольватация—уменьшая \bar{M} . Получаемый \bar{M} изменяется в ту или другую сторону в зависимости

от степени влияния этих трех факторов. С увеличением концентрации падает влияние сольватации и повышается влияние падения диссоциации и увеличения полимеризации. Сравнивая α криоскопическую и кондуктометрическую $= \Lambda/\Lambda_{\infty}$, можно установить степень влияния того или иного из этих факторов.

Соли вообще сильнее полимеризованы в неводных, чем в водных растворителях, в силу меньшей у них диэлектрической постоянной. Чем больше ϵ растворителя, тем меньше полимеризация. Полимеризации способствует понижение температуры и повышение концентрации.

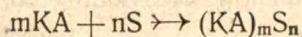
Галоидные соли различных металлов в неводных растворителях обычно сильно полимеризованы, при чем степень полимеризации падает с увеличением валентности катиона и атомного веса (объема) аниона. Что касается солей органических оснований, то у них наблюдаются обратные отношения—наиболее сильно здесь полимеризованы иодюры.

Кислоты полимеризованы в неводных растворах несколько больше, чем в водных. Здесь они обычно димерны. Удвоение молекулярного веса здесь настолько постоянно, что видимо их структуры следует строить исходя из удвоенных формул, при чем карбонильный кислород одной кислоты соединяется побочной валентностью с водородом гидроксила другой молекулы. То же с амидами кислот, альдегидами и спиртами. Проводимость этих веществ в силу малой диссоциации очень плохая.

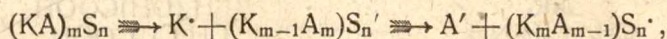
Органические основания, как жирные, так и ароматические, всегда мономерны как в чистом виде, так и в растворах.

Полимеризация влияет на электропроводность следующим образом. Если в растворе высокой концентрации электролит находится в полимеризованном состоянии, то такой полимер вообще будет отличаться по своей диссоциирующей способности от мономера. Если он диссоциирует лучше, чем мономер, то концентрированный раствор по мере разведения и следовательно распада полимеризованных молекул будет проводить все хуже и хуже, и посему кривая будет падать. При сильном разведении может начать диссоциировать мономер, электропроводность будет повышаться, и следовательно кривая даст минимум.

2. Образование проводящих комплексов. Полимеризованная соль $(KA)_m$ может соединиться с растворителем и дать комплекс:



Этот комплекс в случае способности к диссоциации ионизирует видимо постепенно, давая самые разнообразные ионы:



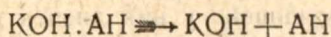
и т. д.

Подобно предыдущему, при разведении комплекс будет распадаться, электропроводность падать, и когда распадение дойдет до мономера, то она может начать повышаться и дать минимум в силу диссоциации мономера.

Образование таких комплексов обнаружено у самых разнообразных растворителей: SO_2 , NH_3 , CS_2 , SbX_3 , $POCl_3$, H_2SO_4 , J_2 , HX , $CHCl_3$, $CHBr_3$, у спиртов, кислот, кетонов, этеров, нитрилов, нитросоединений, аминов и проч.

В этой области проделана громадная работа акад. В. А. Плотниковым и его учениками. В. А. Плотников обнаружил большое количество систем, хорошо проводящих ток, несмотря на малую диэлектрическую постоянную растворителя, и обладающих аномальной кривой электропроводности.

3. Сольволиз. Подобно гидролизу в водных растворах, соли слабых кислот и оснований и в неводных растворах распадаются на основание и кислоту.



Сольволиз имеет место вероятно в любом растворителе.

Таблица 136.

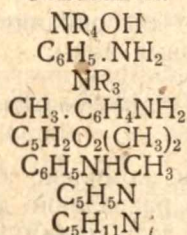
Сольволиз пикрата анилина при $t = 25^\circ\text{C}$.

Растворитель	%	K_s
H_2O	3.8	$2.6 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	3.4	$2.5 \cdot 10^{-5}$
CH_3CN	9.6	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$	12.0	$4.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13.5	$4.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	17.2	$7.1 \cdot 10^{-4}$
CH_3CyS	22.0	$12.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	20.0	$10 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	21.0	$10.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	24.0	$12 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$	38.0	$42 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	42.0	$62.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	48.0	$80 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	72.0	$320 \cdot 10^{-4}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	100.0	$1000 \cdot 10^{-4}$

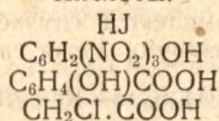
Причины сольволиза здесь лежат отнюдь не в H^+ или OH^- -ионах, а в химическом взаимодействии растворителя и составных частей. Играет также роль и природа самой соли—сила ее компонентов и соотношения растворимости.

Сольволиз исследовался у следующих солей:

Основания.



Кислоты.



Сольволиз может быть причиной ненормального хода кривой электропроводности, ибо продукты сольволиза могут проводить ток иначе, чем сама соль.

4. Изменение ϵ с концентрацией. Концентрированные растворы некоторых солей хорошо проводят в жидкостях с малой ϵ — напр. AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Это объясняется влиянием ϵ растворенной соли.

Диэлектрическая постоянная растворов вообще выше, чем чистого растворителя, при чем это повышение явно зависит от природы соли. Последние имеют в большинстве случаев высокую ϵ , по крайней мере в сплавленном состоянии.

Таблица 137.

Диэлектрическая постоянная растворов
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ в CHCl_3 .

v	ϵ
1	28.8
2	15.9
5	9.3
10	7.05
15	6.4
40	5.0
∞	4.95

Возможно, что это одна из главных причин аномалий у неводных растворов вообще. Так, у растворов с высокой концентрацией будет высокая ϵ , сильная диссоциация и следовательно хорошая проводимость. С разведением ϵ уменьшается, а вместе с ней падает как диссоциация, так и проводимость. Дальнейшее разведение уже как таковое повышает α и электропроводность, и следовательно на кривой получается минимум.

Изменением ϵ системы объясняется также и влияние прибавок нейтральных солей, имеющих ионы отличные от системы, на разнообразные свойства последней.

Что касается других электрохимических величин, как-то чисел переноса, подвижностей, потенциалов, поляризации и проч., то у неводных растворов они изучены еще не достаточно хорошо, ибо здесь в силу тех же причин наблюдается необыкновенная сложность отношений. См. многочисленные работы Н. А. Изгарышева.

Активность.

§ 270. Предварительное определение понятия.

Фундаментальный закон химического равновесия—закон действующих масс—является справедливым лишь для идеальных газов и с некоторым приближением и для слабых электролитов. Ни у реальных газов, ни у громадного количества обычных кислот и оснований, и ни у одной из солей он не соблюдается, несмотря на свою очевидную истинность. Это несоответствие теоретического закона с реальными явлениями происходит от того, что мы неправильно учитываем то, что называется „действующей массой“ данного вещества.

Под действующей массой мы до сих пор понимали парциальное давление у газа и концентрацию у растворенного вещества. Однако, парциальное давление реального газа, вообще говоря, отличается от того давления, которое оказывал бы газ, если бы он находился в идеальном состоянии, а что касается концентрации, то таковая годилась бы для закона действующих масс лишь в случае бесконечно разведенного раствора. Очевидно, закон действующих масс является истинной лишь в том случае, если действующая масса на самом деле является отображением того влияния, которое имеет в растворе данное вещество. Он становится справедливым только в том случае, если мы в уравнение изотермы будем подставлять парциальные давления и концентрации, так сказать „исправленные“ на их действительное значение в растворе.

Такое исправленное парциальное давление называется „фугетивностью“ и исправленная концентрация—„активностью“.

Активностью называется такая величина, которая, будучи подставленной в уравнение изотермы вместо концентраций, делает закон действующих масс справедливым и точным для всех веществ.

Это реальная действующая масса данного ингредиента.

Если газ будет идеальным, то его давление и есть его фугетивность. Если раствор будет бесконечно разведен, то концентрация растворенного вещества будет активностью этого вещества. По мере удаления этих двух систем от предельных состояний и приближения к реальному состоянию их парциальное давление и концентрация все более и более удаляются от фугетивности и активности, и при обычных условиях между ними будет весьма значительная разница.

Для того, чтобы получить величину фугетивности или активности для ингредиента системы, необходимо поставить специальный экспери-

мент и по этому эксперименту произвести соответствующий расчет. Предметом дальнейшего изложения будут служить экспериментальные и математические методы определения этих величин.

Термодинамическое учение об активности развивается преимущественно в Америке, посему ниже, ради приближения к подлинникам, мы будем пользоваться американской терминологией и обозначениями. То, что в немецкой литературе понимается под термодинамическим потенциалом (стр. 100), называется здесь „свободной энергией“ и обозначается через F .

$$F = U - TS + pv.$$

Немецкая-же свободная энергия (стр. 100) называется „максимальной работой“.

Тепловой эффект при постоянном давлении есть разность теплотосодержания системы до реакции и после реакции:

$$Q_p = \Delta H.$$

Молевые доли обозначаются через N_1 и N_2 .

Концентрация исчисляется на т. наз. молярность m = число молей на 1000 граммов воды. Такое исчисление имеет преимущество перед обычной концентрацией, ибо молярность не зависит от температуры.

Парциальные молярные величины.

§ 271. Определение понятия.

Парциальной молярной величиной компонента называется относительное изменение данного свойства раствора при прибавлении к нему данного компонента.

$$\bar{G} = \frac{\partial G}{\partial n_a},$$

где n_a число молей и G какое-либо свойство. Она говорит нам как о качественном (+ или —), так и количественном (цифра) влиянии прибавки на систему. Рассчитывается обычно на прибавку моля компонента к весьма большому количеству (∞) системы.

Этими свойствами могут быть: объем, теплоемкость, теплосодержание, энтропия, свободная энергия и проч.

Парциальные молярные величины могут быть или определены непосредственным опытом или вычислены аналитически, или определены различными графическими методами, если известна зависимость данного свойства от состава. В последнем случае касательная к кривой свойство-состав на молевом графике дает на ординатах значения соответствующих парциальных молярных величин. У жидких пар с отсутствием заметного химизма ($C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_3$; $C_2H_5OH + CH_3OH$) парциальные молярные величины почти не зависят от состава и близки к парциальным молярным величинам чистых компонентов, ибо кривая состав-свойство есть прямая линия. При наличии химизма парциальные молярные величины сильно зависят от состава и бывают даже с переменной знака. При повышении температуры эта зависимость вообще сильно смягчается.

Таблица 138.

Парциальные молярные теплоемкости раствора NaCl при 25° С

m	C_p	Общая C_p	\bar{C}_{pH_2O}	\bar{C}_{pNaCl}
0.00	0.9979	997.9	17.98	—10
0.25	0.9815	995.8	17.98	—8.5
0.50	0.9652	993.4	17.97	—6
1.00	0.9365	991.2	17.92	—3
1.50	0.9110	991.1	17.80	1.5
1.80	0.8973	991.7	17.79	3.5
2.50	0.8690	996.0	17.61	8
3.30	0.8430	1005.6	17.32	13
4.00	0.8233	1015.8	17.21	16
4.70	0.8063	1027.8	16.91	19
5.30	0.7945	1040.6	16.64	22
6.12	0.7837	1063.2	16.48	25

Здесь в первом столбце—молярность NaCl, во втором—теплоемкость раствора на грамм, в третьем—общая теплоемкость раствора, содержащего 1000 гр. H₂O и m молей NaCl.

Парциальные молярные величины изменяются здесь равномерно с повышением молярности.

Таблица 139.

Парциальные молярные теплоемкости раствора H₂SO₄ при 15° С.

N ₂	\bar{C}_{pH_2O}	$\bar{C}_{pH_2SO_4}$
0.00	18.02	10.4
0.01	17.98	14.7
0.02	17.87	21.8
0.04	17.75	26.8
0.06	17.96	23.0
0.08	18.31	17.1
0.10	18.61	14.7
0.15	17.80	19.9
0.20	16.68	25.3
0.25	15.33	30.1
0.30	13.78	34.3
0.35	12.02	38.1
0.40	10.45	40.7
0.50	15.0	35.0
0.60	21.6	29.8
0.70	19.7	30.6
0.80	16.2	31.9
0.90	11.7	32.7
1.00	8.1	33.0

Здесь парциальные молярные величины сильно колеблются, давая причудливую кривую.

§ 272. Основные уравнения.

Возьмем ради простоты два компонента. Тогда

$$\frac{\partial G}{\partial n_a} = \bar{G}_a \text{ и } \frac{\partial G}{\partial n_b} = \bar{G}_b,$$

при чем

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_a} dn_a + \frac{\partial G}{\partial n_b} dn_b.$$

Подставляя вместо частных производных парциальные молярные величины, получим

$$dG = \bar{G}_a dn_a + \bar{G}_b dn_b \dots \dots \dots (1)$$

Парциальная молярная величина с увеличением количества всей системы не изменяется, ибо она зависит лишь от состава. Посему считая их постоянными, можем интегрировать:

$$G = \bar{G}_a n_a + \bar{G}_b n_b + \dots \dots \dots$$

Дифференцируя теперь для любого изменения в системе, включая и состав, получим:

$$dG = n_a d\bar{G}_a + \bar{G}_a dn_a + n_b d\bar{G}_b + \bar{G}_b dn_b + \dots$$

Сравнивая с (1) видим, что

$$n_a d\bar{G}_a + n_b d\bar{G}_b + \dots = 0.$$

Полученное уравнение аналогично уравнению Дюэма-Маргулеса. По этим формулам парциальные молярные величины могут быть вычислены друг из друга.

Задачи.

1. Зависимость кажущегося молекулярного объема $\varphi = \frac{V - n_1 v_1}{n_2}$,

(где V —объем системы, v_1 —объем растворителя, n_1 —число молей растворителя, и n_2 —молей вещества), от n_2 для ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) выражается следующим уравнением

$$\varphi = 16.4 + 2.5n_2 - 1.2n_2^2.$$

Вычислить \bar{V}_2 и φ для 0.5m раствора?

Реш.:
$$\varphi = \frac{V - n_1 v_1}{n_2} = 16.4 + 2.5n_2 - 1.2n_2^2.$$

Откуда

$$V = n_1 v_1 + 16.4n_2 + 2.5n_2^2 - 1.2n_2^3.$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_2} = \bar{V}_2 = 16.4 + 2.5 \cdot 2n_2 - 1.2 \cdot 3n_2^2 = 16.4 + 5n_2 - 3.6n_2^2.$$

Если $n_2 = 0.5$, то $\bar{V}_2 = 16.4 + 5 \cdot 0.5 - 3.6 \cdot 0.25 = 18.0$

$$\varphi = 16.4 + 2.5 \cdot 0.5 - 1.2 \cdot 0.25 = 17.3.$$

2. Смесь воды и спирта имеет плотность $d = 0.8494$. Молевая дробь $\text{H}_2\text{O} = 0.4$. Парциальный молярный объем спирта $= 57.5$. Каков парциальный молярный объем H_2O ?

Реш.: $V = N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2$; $N_1 = 0.4$ и $N_2 = 0.6$; $\bar{V}_2 = 57.5$.

Вычисляем V —объем моля смеси. Последний весит $0.4 \cdot 18 + 0.6 \cdot 46 = 34.8$ гр.

$$\text{Его объем} \frac{34.8}{0.8494} = 40.9;$$

$$40.9 = 0.4 \bar{V}_1 + 0.6 \cdot 57.5: \text{ Откуда } \bar{V}_1 = 16.$$

Фугетивность.

§ 273. Эскепинг

Если несколько тел с различной температурой будут приведены в соприкосновение, то тепло будет стремиться уйти с горячего тела на холодное до наступления одинаковой температуры во всей системе. Мерой этого стремления является температура. Аналогично этому, если некоторое вещество распределено как-либо между различными частями системы, то оно стремится распределиться так, чтобы было равновесие. Это стремление называется эскепингом (от английского escape—выделяться, избегать).

Если система находится в равновесии, то эскепинг каждого компонента равен нулю. Эскепинг имеет смысл только для вещества, как части системы, для всей системы в целом не может быть эскепинга.

Мерой для эскепинга может служить свободная энергия F . Однако это не вполне удобно. Наиболее удобной мерой для эскепинга является фугетивность (от английского fugacity — ветренность, непостоянство).

§ 274. Определение понятия.

Если идеальный газ при постоянной температуре совершает работу, изменяя давление от p_1 до p_2 , то она будет равна изменению свободной энергии системы.

$$F_1 - F_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Если система будет реальным газом, то данная формула не будет точной, ибо реальный газ в силу взаимодействия частиц совершит меньшую работу, чем идеальный газ. Она сделается точной в том случае, если мы подставим вместо давлений какие-то другие меньшие величины. Эти величины будут измеряться атмосферами, и будут более или менее близки к давлениям. Они будут являться функцией свойств реального газа и могут быть из этих свойств вычислены.

Эти величины и суть фугетивности f :

$$F_1 - F_2 = RT \ln \frac{f_1}{f_2}.$$

Эта формула безукоризненно точная.

Фугетивностью наз. функция, подстановка которой в формулы для идеальных газов делает их безукоризненно точными для реальных газов, без всяких приближений и поправок.

Как увидим ниже, отнюдь не следует думать, что фугетивность есть давление реального газа с поправкой на идеальность, ибо давление реального газа, если он стал-бы идеальным, было-бы больше в силу прекращения взаимодействия частиц. Фугетивность-же есть величина меньшая, чем давление.

По мере приближения реального газа к идеальному состоянию, его фугетивность приближается к его давлению, так что у идеального газа фугетивность есть его давление. Таким образом, мерой эскепинга идеального газа будет его давление, реального—фугетивность. Фугетивность жидких и твердых тел также рассчитывается по упругости пара.

Понятие фугетивности очень давно введено в термодинамику Джильбертом Льюисом (Калифорния). (G. N. Lewis. 1901). Однако всеобщее признание и интерес фугетивность приобрела лишь за последние годы, благодаря ее связи с весьма модной в настоящее время активностью.

Фугетивность может заменить теперь давление во всех предыдущих формулах, при чем они становятся безукоризненно точными для реальных веществ. Так напр. уравнение Клаузиуса-Клапейрона (стр. 117) принимает такой вид:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

ибо фугетивность зависит от давления. Уравнение Дюэма-Маргулеса (стр. 362):

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln f_a}{\partial p_a} \right)_{p,T} + N_2 \left(\frac{\partial \ln f_b}{\partial p_a} \right)_{p,T} = 0.$$

Закон Рауля (стр. 146):

$$\frac{f^\circ - f}{f^\circ} = N_2, \text{ и др.}$$

§ 275. Вычисление фугетивности.

1. Графический метод.

При определении понятия термодинамического потенциала (стр. 99) мы видели что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_T = v \dots \dots \dots (1)$$

И из предыдущего параграфа

$$dF = RT d \ln f.$$

Откуда

$$\frac{d \ln f}{dF} = \frac{1}{RT}, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial \ln f}{\partial F} \right)_T = \frac{1}{RT} \dots \dots \dots (2)$$

Умножая друг на друга (1) и (2), получим

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT} \dots \dots \dots (3)$$

Изменение свободной энергии равно работе, совершенной системой. Для газа имеем:

$$dF = RTd\ln f = vdp, \text{ и}$$

$$RT\ln f = \int vdp.$$

Если взять определенный интеграл, то

$$RT\ln \frac{f}{f'} = \int_{p'}^p vdp. \dots \dots \dots (1)$$

Последний интеграл можно вычислить графическим путем.

Пусть на p - v -диаграмме NN' будет изотерма для идеального газа и MM' — для реального. Тогда

$$\int_{p'}^p vdp = \text{площади } pMM'p'.$$

Работа же идеального газа

$$RT\ln \frac{p}{p'} = \int_{p'}^p vdp = \text{площади } pNN'p'.$$

Так что

$$RT\ln \frac{f}{f'} = RT\ln \frac{p}{p'} - A \text{ (заштриховано).}$$

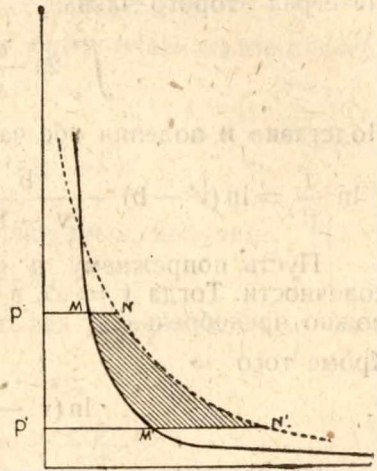
Если p' будет стремиться к нулю, то объемы будут увеличиваться и асимптотически приближаться друг к другу. При $p' = 0$ газ станет идеальным, и тогда $f' = p'$. Т.-е.

$$RT\ln f = RT\ln p - A.$$

Откуда

$$\lg f = \lg p - \frac{A}{2 \cdot 3RT}.$$

Площадь A определяется графическим путем.



Чертеж 299. Графическое вычисление фугитивности.

2. Из уравнения Фан дер Ваальса.

Вычислим dp из формулы Фан дер Ваальса:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \quad dp = RTd \frac{1}{v-b} - av^{-2}.$$

Дифференцируя каждый член, получим:

$$dp = -RT \frac{dv}{(v-b)^2} + 2a \frac{dv}{v^3}.$$

Подставим полученное выражение в (1) пред. стр.

$$RT \ln \frac{f}{f'} = - \int_{v'}^v RT \frac{v dv}{(v-b)^2} + \int_{v'}^v 2a \frac{v dv}{v^3}.$$

Неопределенный интеграл первого члена равен

$$\int \frac{v dv}{(v-b)^2} = \int \frac{(v-b+b)}{(v-b)^2} dv = \int \frac{dv}{v-b} + b \int \frac{dv}{(v-b)^2} = \ln(v-b) - \frac{b}{v-b} + C.$$

Тогда определенный:

$$- \int_{v'}^v RT \frac{v dv}{(v-b)^2} = RT \left[\ln(v'-b) - \frac{b}{v'-b} - \ln(v-b) + \frac{b}{v-b} \right].$$

Интеграл второго члена:

$$\int_{v'}^v 2a \frac{dv}{v^2} = -2a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'} \right).$$

Подставив и поделив обе части на RT , получим:

$$\ln \frac{f}{f'} = \ln(v'-b) - \frac{b}{v'-b} - \ln(v-b) + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv} + \frac{2a}{RTv'}.$$

Пусть попрежнему p стремится к нулю и v стремится к бесконечности. Тогда $v' = \infty$, в силу чего вторым и последним членом можно пренебречь.

Кроме того

$$\ln(v'-b) = \ln v' = \ln \frac{RT}{p'}.$$

Но при весьма большом v' будем иметь очень малое p' — весьма близким к фугетивности f' . Тогда

$$\ln(v'-b) = \ln \frac{RT}{f'}.$$

И после подстановки и сокращения по f' получим:

$$\ln f = \ln RT - \ln(v-b) + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}.$$

И наконец, переходя к \ln частного:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}.$$

По этой формуле мы можем вычислить фугетивность из констант Ф. д. Ваальса.

3. Приближенный метод.

По формуле для идеального газа имеем:

$$v = \frac{RT}{p}.$$

У реального газа в силу взаимодействия частиц объем будет меньше:

$$v = \frac{RT}{p} - \alpha, \text{ где } \alpha \text{ поправка.}$$

Возьмем прежнее соотношение

$$RT \ln \frac{f}{f'} = \int_{p'}^p v dp$$

и подставим сюда v с поправкой.

Тогда

$$RT \ln \frac{f}{f'} = \int_{p'}^p RT \frac{dp}{p} - \int_{p'}^p \alpha dp = RT \ln \frac{p}{p'} - \alpha(p - p').$$

Если взять v' очень большим, то p' будет очень малое давление, приближающееся к f' . Т.-е. $p' = f'$.

Тогда

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{p}{f'} - \alpha(p - f').$$

Сокращая по $\ln f'$ и пренебрегая f' как слагаемым, получим:

$$RT \ln f = RT \ln p - \alpha p.$$

Перенеся первый член влево, свертывая \ln и разделив все на RT , имеем:

$$RT \ln f - RT \ln p = -\alpha p;$$

$$RT \ln \frac{f}{p} = -\alpha p; \ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT}.$$

Что можно переписать так:

$$\frac{f}{p} = e^{-\alpha p/RT}.$$

Здесь α будет весьма малым числом, так что дробь показателя очень мала. Известно, что если x мал, то

$$e^{-x} = 1 - x.$$

Тогда

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT}.$$

Но

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v = \frac{RT - pv}{p}.$$

Отсюда

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{(RT - pv)p}{RT \cdot p} = \frac{pv}{RT}.$$

Дробь $\frac{RT}{v}$ есть p_i , т.-е. то давление, которое оказывал бы газ, если бы он был в идеальном состоянии.

Тогда окончательно

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_i} \cdot \quad \text{T.e. } p_i > p > f \text{ и } p = \sqrt{f \cdot p_i}.$$

Согласно выведенной приближенной формуле, фугетивность отнюдь не есть давление с поправкой на идеальность.

Идеальное давление будет больше реального, в то время как фугетивность—меньше реального.

Теперь становится более ясным значение формулы

$$F_1 - F_2 = RT \ln \frac{f}{f'}.$$

Слева стоит истинная реальная работа газа. Если последний идеален, то можно поставить p . Если он реален, то придется поставить некоторые величины меньшие чем p , ибо газ совершит меньшую работу в силу взаимодействия частиц, притягивающихся друг к другу. Эти величины и суть фугетивности.

Таблица 140.
Фугетивность кислорода.

0° C; $a = 1 \cdot 009 \cdot 10^6$; $b = 26 \cdot 4$			
p	f	$\frac{p}{p_i}$	$\frac{f}{p}$
50	48.0	0.961	0.960
100	92.5	0.929	0.925
200	174	0.91	0.87
400	338	1.05	0.85
600	540	1.29	0.90

Таблица 141.
Фугетивность CO_2 .

60° C; $a = 3 \cdot 1 \cdot 10^6$; $b = 34 \cdot 0$			
p	f	$\frac{p}{p_i}$	$\frac{f}{p}$
25	23.2	0.992	0.928
50	42.8	0.83	0.86
100	70.4	0.51	0.70
200	91	0.43	0.45
300	112	0.59	0.37

Как видно из таблиц, фугетивность может отличаться от давления на весьма значительную величину, при чем тем большую, чем дальше газ от идеального состояния.

Задачи.

1. Какова фугетивность CO_2 при 0°C и 5 атм. если $a=3\cdot 1\cdot 10^6$ и $b=34\cdot 0$ (При p в атм. и v — см.³)?

$$\text{Реш.: } \ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}.$$

$$\text{Объем моля при 5 атм. равен } \frac{22\cdot 4}{5} = 4\cdot 48 \text{ л.}$$

Так как a и b даны в атм. и см.³, то $R=82$ см. атм. и $v=4480$ см.³

$$\lg f = \lg \frac{82\cdot 273}{4480 - 34\cdot 0} + \frac{34\cdot 0}{(4480 - 34\cdot 0)\cdot 2\cdot 3} - \frac{2\cdot 3\cdot 1\cdot 10^{-6}}{2\cdot 3\cdot 82\cdot 273\cdot 4480}.$$

Откуда $f=4\cdot 88$ атм.

2. Какова фугетивность жидкого хлора при 25°C и давлении 7·63 атм., если $\alpha=0\cdot 269$?

$$\text{Реш.: } \frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT}; \quad \frac{f}{7\cdot 63} = 1 - \frac{0\cdot 269\cdot 7\cdot 63}{0\cdot 082\cdot 298}.$$

$$f=6\cdot 98 \text{ атм.}$$

3. Фугетивность жидкой воды при 25°C равна $0\cdot 0313$ атм. Какова фугетивность при 27°C , если $\Delta H=10450$ кал?

$$\text{Реш.: } \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \ln \frac{f}{f'} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right).$$

$$\lg \frac{0\cdot 0313}{f'} = \frac{10450}{1\cdot 986\cdot 2\cdot 3} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{298} \right).$$

$$f'=0\cdot 0352.$$

Активность.

§ 276. Определение понятия.

По формулам предыдущего отдела мы можем по фугетивности одного состояния вычислить фугетивность другого и отсюда получить изменение свободной энергии. Или можем вычислить фугетивность по объемной поправке и давлению газа.

Если мы перейдем теперь к растворам, то в случае, если оба компонента летучи, их фугетивности можно учитывать по упругостям паров. В случае нелетучего растворенного вещества, а этими растворами мы больше всего и интересуемся, мы лишены возможности вычислить фугетивность, ибо нет никакого опорного пункта.

Для того, чтобы можно было все же работу разведения вычислять, приходится условно зафиксировать какое-либо определенное значение для фугетивности и отсюда производить отсчет. Такие условные состояния вещества или системы называются „нормальными“ состояниями, и все значения различных функций для них снабжаются значком $^{\circ}$. Так: f° , F° и др.

Эти „нормальные“ состояния выбираются вообще говоря различно в зависимости от тех или иных условий. Однако существуют такие состояния, которые выбираются наиболее часто. Такие состояния называются „преимущественными нормальными состояниями“.

Раз мы выбрали такое преимущественное нормальное состояние, то для него фугетивность будет $= f^{\circ}$ и работа

$$F - F^{\circ} = RT \ln \frac{f}{f^{\circ}}.$$

Так как мы теперь постоянно будем учитывать отношение фугетивностей, и всегда от того же f° , то удобно обозначить дробь f/f° раз навсегда каким-либо термином.

Отношение фугетивности данного состояния к фугетивности в преимущественном нормальном состоянии называется активностью и обозначается буквой a .

$$\frac{f}{f^{\circ}} = a; \quad RT \ln \frac{f}{f^{\circ}} = RT \ln a = F - F^{\circ}.$$

В „нормальном“ состоянии очевидно $f = f^{\circ}$ и $a = 1$. Следовательно

$$\underline{\Delta F^{\circ} = 0}.$$

Это и определяет собой как выбор „нормального“ состояния, так и физическое значение активности.

Таблица 142.

Преимущественные „нормальные“ состояния.

$$\Delta F^\circ = 0; a^\circ = 1.$$

Для чистых веществ	Для смесей
Температура 25°C (298° абс.). Давление 1 атм. Определенное агрегатное состояние: $H_2(g.); N_2(g.); O_2(g.); Cl_2(g.); Br_2(ж.);$ $J_2(тв.); S(тв. ромб.); C(графит)$ и т. д. Для реального газа: $f^\circ = 1; a^\circ = f^\circ = 1;$ $C_{p,v}; H$ и др.—в бесконечно-разведенном состоянии.	Для растворителя: чистый экстраполяционный растворитель, т.-е. $a_1/N_1 = 1$; при $(N_1 = 1)$ *) Для вещества: состояние в бесконечно-разведенном растворе $(N_2 = 0);$ т.-е. $a_2/N_2 = 1$ или $a_2/m_2 = 1$ при $(m_2 = 0).$ Для электролитов: $K_a = 1;$ т.-е. $\frac{a_+ \cdot a_-}{a_2} = K_a = 1,$ или $a_+ \cdot a_- = a_2.$

Из таблицы видно, что активность при бесконечном разведении равна m_2 , т.-е. концентрации, ибо $a_2/m_2 = 1$. Если же раствор не бесконечно разведен, то a_2 вообще отличается от m_2 .

§ 277. Зависимость активности от p и T .

Так как f° есть постоянная величина, то $af^\circ = f$, т.-е. активность пропорциональна fugтивности.

Логарифмируя, имеем

$$\ln a + \ln f^\circ = \ln f$$

и дифференцируя:

$$d \ln a = d \ln f$$

Тогда в формулу (3) стр. 544 вместо $d \ln f$ можем подставить $d \ln a$.

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}.$$

Зависимость активности от температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению изохоры:

$$\frac{d \ln a}{dT} = - \frac{L}{RT^2},$$

*) Здесь и ниже скобки обозначают—при N_1 стремящимся к единице.

где \bar{L} есть относительное парциальное молярное теплосодержание:

$$\bar{L} = \bar{H} - H^\circ.$$

Интегрируем, считая \bar{L} постоянным:

$$R \ln a = \frac{\bar{L}}{T} + \text{const.}$$

Вычитая из обеих частей по $\ln N$ и переводя логарифмы в десятичные, получим

$$4 \cdot 573 \lg \frac{a}{N} = \frac{\bar{L}}{T} - \ln N + \text{const.}$$

Так как молевая дробь N не зависит от температуры, то ее можно ввести в константу:

$$4 \cdot 573 \lg \frac{a}{N} = \frac{\bar{L}}{T} + \text{const.}$$

Для определения интеграционной константы необходимо определить активность для одной какой-либо температуры.

Подобно уравнению изохоры, мы и здесь вполне точную зависимость получаем лишь в том случае, если мы подставим вместо \bar{L} его зависимость от температуры и только потом проинтегрируем.

Задача.

1. Вычислить активность жидкой воды при 25°C и 100 атм.?

$$\text{Реш.: } \left(\frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}; \quad \partial \ln a = \frac{v dp}{RT}; \quad \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{v(p_2 - p_1)}{RT}.$$

Выберем первое состояние как „нормальное“, т.е. $a_1 = 1$. Тогда $p_1 = 1$ атм.

$$\ln a_2 = \frac{v}{RT} (p_2 - 1) = \frac{18}{82 \cdot 298} (100 - 1).$$

Откуда

$$\underline{a_2 = 1 \cdot 076.}$$

§ 278. Вычисление активности.

1. Из закона распределения.

Если мы будем считать жидкую фазу и вакуум над ней за две фазы, то вещество жидкости распределится между жидкой и вакуум-фазой. Тогда активность можно вычислить из упругостей паров.

а. Для растворителя.

$$a_1 = \frac{f_1}{f_1^\circ}.$$

Если считать пар подчиняющимся законам идеальных газов, то фугетивности при первом приближении можно заменить на давления:

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^\circ}$$

Здесь p_1° , согласно таблице нормальных состояний, есть упругость пара чистого растворителя.

Таблица 143.

Активность ртути в амальгамах таллия при 325°C.

N_1	$a_1 = p_1/p_1^\circ$	a_1/N_1
0.957	0.955	0.998
0.942	0.938	0.996
0.915	0.901	0.985
0.893	0.875	0.980
0.836	0.803	0.961
0.742	0.690	0.930
0.664	0.602	0.907
0.614	0.548	0.893
0.497	0.433	0.871
0.347	0.293	0.844
0.202	0.166	0.822

б. Для вещества. Вещество будет находиться в нормальном состоянии в бесконечно разведенном растворе. Тогда, так как

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^\circ},$$

то в бесконечно-разведенном состоянии ¹⁾

$$a_2^* = \frac{f_2^*}{f_2^\circ}.$$

Исключая f_2° , получим:

$$\frac{a_2}{f_2} = \frac{a_2^*}{f_2^*}.$$

Но при бесконечном разведении фугетивности становятся равны давлениям и активности—концентрациям. Т.-е.

$$f_2^* = p_2^* \text{ и } a_2^* = m^*.$$

Подставляя в предыдущее, имеем:

$$\frac{a_2}{f_2} = \frac{m^*}{p_2^*}.$$

Если мы имеем две жидких фазы, то растворенное вещество распределится между ними, при чем активность в первой фазе будет a_1 и во второй a_2 .

¹⁾ Значек * будем применять для бесконечного разведения.

Интегрируя, имеем:

$$\ln a_1'' - \ln a_1' = -\frac{1}{R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1}{T^2} dT.$$

Переходя к десятичным логарифмам и обозначая $\lg a_1'' - \lg a_1'$ через x , получим:

$$\lg a_1'' - \lg a_1' = x = -\frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1}{T^2} dT. \quad \dots \dots (1)$$

Для точного интегрирования необходимо знать зависимость \bar{L} от температуры.

Оно определяется уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\bar{L}_1}{dT} = \bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}.$$

Интегрируем его, считая \bar{C}_{p1} постоянными:

$$\int_{\bar{L}_1'}^{\bar{L}_1''} d\bar{L}_1 = \int_{T'}^{T''} (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}) dT.$$

Откуда

$$\bar{L}_1'' - \bar{L}_1' = (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})(T'' - T').$$

И нужное для подстановки

$$\bar{L}_1 = \bar{L}_1' + (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})(T' - T'').$$

Подставляем в уравнение (1):

$$x = -\frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1'' + (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})(T' - T'')}{T^2} dT.$$

В подинтегральном выражении раскроем скобки:

$$x = -\frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1'' + (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})T' - (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})T''}{T^2} dT.$$

Что даст:

$$\begin{aligned} x = & -\frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1''}{T^2} dT - \frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{(\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})T'}{T^2} dT + \\ & + \frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{(\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})T''}{T^2} dT. \end{aligned}$$

У двух последних интегралов вынесем из под знака интеграла постоянные \bar{C}_p и сократим T' и T , ибо они идентичны. Тогда получим:

$$x = -\frac{1}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{\bar{L}_1''}{T^2} dT - \frac{(\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{dT}{T} + \frac{(\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})}{2.3R} \int_{T'}^{T''} \frac{dT}{T^2} T''.$$

И интегрируя получаем:

$$x = -\bar{L}_1'' \frac{T'' - T'}{2 \cdot 3RT''T'} - \frac{\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}}{2 \cdot 3R} \ln \frac{T''}{T'} + \frac{\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}}{2 \cdot 3R} \frac{T''(T'' - T')}{T'' \cdot T'}.$$

Переставим два последних члена и вынесем у них за скобку $\bar{C}_p - \bar{C}_{p1}^{\circ}$:

$$x = -\bar{L}_1'' \frac{T' - T'}{2 \cdot 3RT''T'} + (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}) \left(\frac{T''(T'' - T')}{2 \cdot 3RT''T'} - \frac{1}{R} \lg \frac{T''}{T'} \right).$$

Обозначим теперь ради краткости

$$\frac{T'' - T'}{2 \cdot 3RT''T'} = y.$$

Тогда выражение, стоящее справа в скобках, принимает следующий вид, при чем его обозначаем через z :

$$T''y - \frac{1}{R} \lg \frac{T''}{T'} = z.$$

Величины y и z определяются только температурами, при чем T'' в большинстве случаев равно 25°C . Ради удобства и скорости вычисления для y и z составлены специальные таблицы для $T'' = 298^{\circ}$ абс. и различных T' .

Вводя эти обозначения, получим.

$$\lg a_1'' - \lg a_1' = x = -\bar{L}_1''y + (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ})z.$$

Таблица 154.

Вспомогательная функция x для NaCl от 25°C .

m	θ	\bar{L}_1''	$\bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^{\circ}$	x
0.2	0.7	0.1	0	-0.000007
0.5	1.7	0.7	-0.01	-0.000061
1.0	3.3	3.2	-0.06	-0.000324
2.0	6.9	10.3	-0.24	-0.001333
3.0	10.8	17.2	-0.55	-0.00275
4.0	15.1	21.7	-0.77	-0.00433
5.0	19.8	19.5	-1.21	-0.00624
5.2	21.1	18.2	-1.30	-0.00770

б) Вычисление коэффициента активности.

Теперь составляем окончательное уравнение.

$$d \lg a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \lg a_1.$$

Для водного раствора будем иметь

$$d \lg a_2 = -\frac{55.51}{m} d \lg a_1,$$

и так как ищем активность при 25° С., то

$$d\lg a_2 = -\frac{55.51}{m} d\lg a_1''.$$

Согласно предыдущему обозначению

$$\lg a_1'' - \lg a_1' = x \text{ и}$$

$$\lg a_1'' = \lg a_1' + x; -d\lg a_1'' = -d\lg a_1' - dx.$$

Тогда

$$d\lg a_2 = -\frac{55.51}{m} d\lg a_1' - \frac{55.51}{m} dx.$$

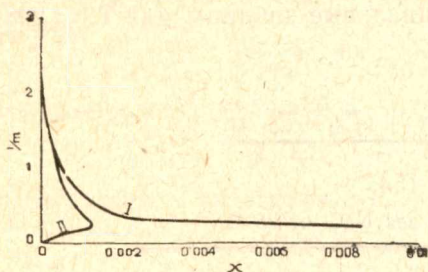
Вспоминаем (стр. 560), что

$$\lg a_1' = (-9.696 \cdot 10^{-3} - 1.03 \cdot 10^{-5} \theta) d\theta,$$

строим функцию j , и интегрируя как прежде (стр. 572), получаем:

$$\lg \frac{a_{\pm}}{m} = \lg \gamma = - \int_0^m j d\lg m - \frac{j}{2.3} + \frac{0.00025}{v} \int_0^m \frac{\theta d\theta}{m} - \frac{55.51}{vm} \int_0^m \frac{dx}{m}.$$

Обозначим три первых члена через $\lg \gamma'$, ибо это будет $\lg \gamma$ при пренебрежении теплот разведения. Вводя в последнем члене m под знак интеграла, получим:



$$\lg \gamma = \lg \gamma' - \frac{55.51}{v} \int_0^m \frac{1}{m} dx.$$

Вычисляя теперь x по предыдущему абзацу, берем правый интеграл графически, нанося на график $1/m$ против x .

Чертеж 303. Графическое интегрирование $1/m \Rightarrow x$.

Таблица 155.

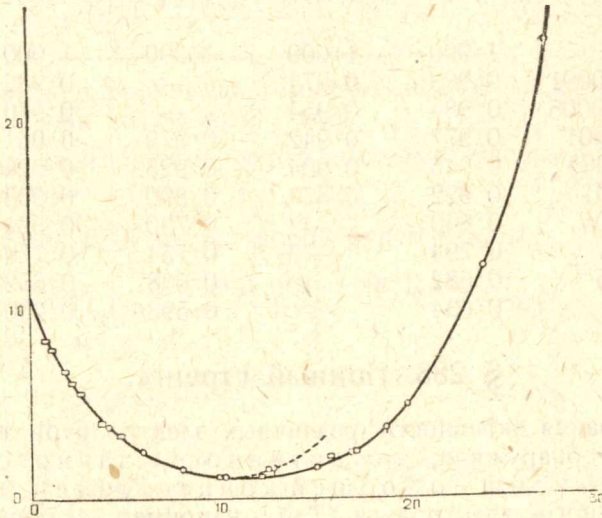
Точные коэффициенты активности NaCl при 25° С. по депрессии.

m	γ'	γ
0.01	0.922	0.922
0.02	0.892	0.892
0.05	0.842	0.842
0.1	0.798	0.798
0.2	0.750	0.752
0.5	0.682	0.689
1.0	0.630	0.630
2.0	0.613	0.661
3.0	0.627	0.704
4.0	0.657	0.765
5.0	0.713	0.852
5.2	0.729	0.874

Как видно из таблицы, точный коэффициент активности начинает отличаться от прежнего лишь при 0.1m, при чем у концентрированных растворов эта разница достигает около 20%.

Если мы сопоставим теперь коэффициенты активности одного и того же электролита, полученные разными авторами и различными методами, то в целом ряде случаев мы получим довольно хорошее совпадение.

Так, различные методы определения коэффициентов активности H_2SO_4 дают следующие цифры для различных m.



Чертеж 304. Коэффициенты активности H_2SO_4 при 25° С.

Как видно из графика ($\gamma \rightarrow m^{1/2}$) все данные довольно хорошо помещаются на одной кривой. Пунктирная линия дает коэффициенты активности, вычисленные без учета теплот разведения.

Таблица 156.

Средние коэффициенты активности H_2SO_4 при 25° С по различным методам.

m	γ
0.01	0.617
0.02	0.519
0.05	0.397
0.1	0.313
0.2	0.244
0.5	0.178
1	0.150
2	0.147
3	0.166
4	0.203
5	0.242
10	0.660
15	1.26
20	2.22

Здесь также при $m=2$ имеется минимум.

Однако такое совпадение наблюдается далеко не всегда. Коэффициенты активности KCl у разных авторов при различных m имеют неодинаковые значения.

Таблица 157.

Коэффициент активности KCl по разным авторам.

m	Adams	Flügel	Noyes	Harned
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.0001	0.993	0.974	—	0.982
0.0005	0.984	0.954	—	0.970
0.001	0.977	0.942	0.979	0.961
0.005	0.946	0.904	0.923	0.926
0.01	0.922	0.879	0.890	0.903
0.05	0.840	—	0.790	0.821
0.1	0.794	—	0.754	0.779
0.5	0.682	—	0.638	0.652
1	0.634	—	0.593	0.600

§ 283. Ионный стренгс.

Исследования активности различных электролитов в смесях методом ЭДС обнаружили, что активность данного электролита зависит лишь от общей концентрации, а не от индивидуальной данного электролита. Т.е., например, активность HCl смеси с KCl будет одна и та же при неменяющейся концентрации (HCl + KCl), и не зависит от соотношения между HCl и KCl. Это эмпирическое правило существовало и по отношению к коэффициенту диссоциации для сильных электролитов, откуда оно собственно и взято.

Таблица 158.

Коэффициенты активности HCl (0.1 m) в смесях с хлоридами.

m	$\gamma(\text{HCl})$	$\gamma(\text{HCl} + \text{LiCl})$	$\gamma(+\text{NaCl})$	$\gamma(+\text{KCl})$
0.1	0.81	0.81	0.81	0.81
0.2	0.78	0.78	0.78	0.78
0.5	0.76	0.78	0.76	0.75
1.0	0.82	0.86	0.80	0.75
2.0	1.02	1.09	0.94	0.84
3.0	1.35	1.47	1.17	0.97
4.0	1.84	2.02	1.47	1.17

Из таблицы видно, что данная законность справедлива лишь для разбавленных растворов, у концентрированных же она не соблюдается. Что касается поливалентных ионов, то там она совсем не соблюдается. Причина этому лежит видимо в различии электростатических взаимодействий между однозарядными ионами и двузарядными. Т.е., напр., электростатическое взаимодействие между ионами Ca^{2+} и Cl^{-} в 4 раза сильнее, чем между ионами Na^{+} и Cl^{-} .

ческое поле между ионами 2Na^+ и 2Cl^- будет иное, чем между 2Na^+ и SO_4^{2-} . Данная законность будет справедливой для любых ионов в разбавленном растворе, если мы учтем это обстоятельство и вместо молярности будем брать так называемый ионный стренгс.

Ионным стренгсом (от английского—сила, крепость, влияние) называется величина, характеризующая ионную концентрацию совместно с ионными зарядами.

Он вычисляется по формуле:

$$\mu = \frac{\nu_+ \cdot m_+ (\cdot)^2 + \nu_- \cdot m_- (\cdot)^2}{2},$$

где ν_+ есть число катионов, даваемых молекулой электролита, m_- — молярность и (\cdot) — число зарядов у иона.

Пополом делят потому, что в числителе учитывается сумма катионов и анионов.

Так что для 0.01 м. растворов будем иметь:

$$\mu_{\text{KCl}} = \frac{1.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2 + 1.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2}{2} = 0.01.$$

$$\mu_{\text{MgSO}_4} = \frac{1.0 \cdot 0.01 \cdot 2^2 + 1.0 \cdot 0.01 \cdot 2^2}{2} = 0.04.$$

$$\mu_{\text{BaCl}_2} = \frac{1.0 \cdot 0.01 \cdot 2^2 + 2.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2}{2} = 0.03.$$

$$\mu_{\text{AlCl}_3} = \frac{1.0 \cdot 0.01 \cdot 3^2 + 3.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2}{2} = 0.06.$$

$$\mu_{\text{K}_3\text{FeCy}_6} = \frac{3.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2 + 1.0 \cdot 0.01 \cdot 3^2}{2} = 0.06.$$

$$\mu_{\text{K}_4\text{FeCy}_6} = \frac{4.0 \cdot 0.01 \cdot 1^2 + 1.0 \cdot 0.01 \cdot 4^2}{2} = 0.1.$$

У децимолярных растворов μ будет в десять раз больше.

Ионный стренгс относится не только к раствору чистой соли, но и к смеси. Так, напр., для смеси 0.1м HCl и 1.0м BaCl₂ будем иметь:

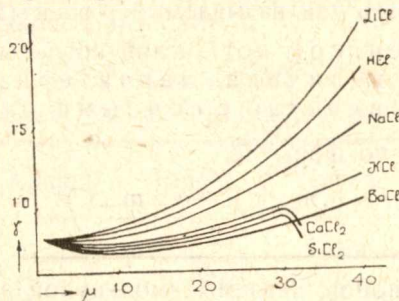
$$\mu = \frac{1.0 \cdot 1 \cdot 1^2 + 1.1 \cdot 0.2^2 + 1.2 \cdot 1 \cdot 1^2}{2} = 3.1.$$

Вышеприведенная законность будет теперь звучать так:

Коэффициенты активности одного и того же составляющего электролита у разбавленных растворов с одинаковыми стренгсами равны между собой.

Это правило Льюиса (1921). Оно безукоризненно справедливо лишь до 0.1μ.

Рациональность введения нового понятия подтверждается тем обстоятельством, что кривые зависимости γ от μ у различных смесей имеют одинаковый характер.



Чертеж 305. Зависимость γ HCl от ионного стренгса для смесей с различными галоидными солями.

§ 284. Вычисление коэффициента активности из растворимости.

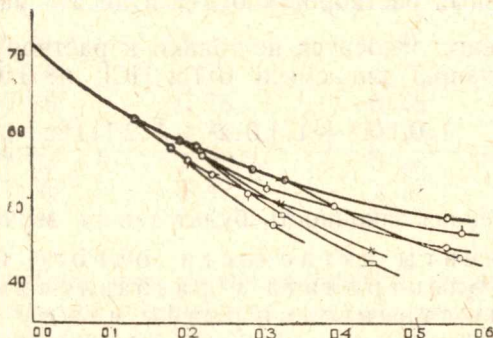
Если в разбавленных растворах совместно присутствующие соли не влияют на активность электролита, то в насыщенном растворе малорастворимой соли над твердой фазой как эта активность a_{\pm} , так и a_{\pm} суть const. Тогда

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{\text{const.}}{m_{\pm}},$$

т.-е. γ обратно пропорционален средней молярности своих ионов. У поливалентных ионов необходимо вместо молярности брать стренгс. Т.о., если взять смесь разноионных солей ($\text{TiCl} + \text{KNO}_3$), то m_{\pm} для TiCl будет ничто иное как его растворимость, и для определения γ надо знать лишь коэффициент пропорциональности, т.-е. const. Последняя представляет из себя среднюю молярность при $\gamma=1$, ибо

$$1 = \frac{\text{const.}}{m_{\pm}(\mu=0)}, \quad m_{\pm}(\mu=0) = \text{const.},$$

т.-е. при бесконечном разведении. Находим ее графической экстраполяцией, нанося $1/m_{\pm}$ против удобного $\sqrt{\mu}$ и экстраполируя кривую к $\mu=0$.



Чертеж 306. Графическая экстраполяция активности в смеси электролитов для TiCl при 25°C .

Здесь на абсциссе нанесена общая молярность, на ординате—растворимость TiCl .

$1/m_{\pm}$ при $\mu=0$ очевидно равно $70\cdot3$, т.е. $\text{const.} = 1/70\cdot3$. Тогда

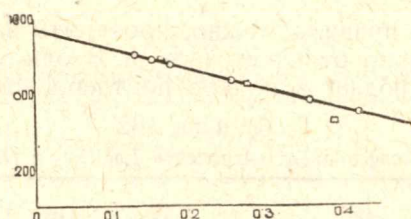
$$\gamma = \frac{1}{m_{\pm} \cdot 70\cdot3}$$

Таблица 159.

Коэффициенты активности TiCl при 25°C .

Общая m	+ KNO_3	+ KCl	+ HCl	+ TiNO_3
0·001	0·970	0·970	0·970	0·970
0·002	0·962	0·962	0·962	0·962
0·005	0·950	0·950	0·950	0·950
0·01	0·909	0·909	0·909	0·909
0·02	0·872	0·871	0·871	0·869
0·05	0·809	0·797	0·798	0·784
0·1	0·732	0·715	0·718	0·686
0·2	0·676	0·613	0·630	0·546

Как видно из таблицы, совместно присутствующие соли до $0\cdot02\text{ m}$ не влияют на γ , который таким образом есть ничто иное, как коэффициент активности TiCl . Приведем еще график для $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ ($1/m_{\pm} \Rightarrow \mu^{1/3}$).



Чертеж 307. Графическая экстраполяция активности в смеси электролитов для $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ при 25°C .

Таблица 160.

Коэффициент активности $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ при 25°C .

m	$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$
0·001	0·834
0·002	0·790
0·005	0·714
0·01	0·639
0·02	0·549

У дву-двузарядных электролитов обнаруживается следующая закономерность: если растворять CaSO_4 в различных других солях (MgSO_4 , CuSO_4 , KNO_3), то отношение $1/m_{\pm}$ к γ_{MgSO_4} того же стренгса есть const. (~ 182). Эта величина есть коэффициент пропорциональности,

аналогично TiCl . Т. о., повидимому природа соли растворителя не играет никакой роли—важна лишь величина μ .

Если для вычислений брать молярность, то никакой законности не получается.

Таблица 161.

Растворимость CaSO_4 в присутствии других солей при 25°C .

м соли рас- творителя	mCaSO_4	$1/m_{\pm}$	μ	γMgSO_4	$\frac{1/m_{\pm}}{\gamma\text{MgSO}_4}$
0·00000 MgSO_4	0·01535	65·15	0·0614	0·358	182
0·00502	0·01441	59·77	0·0777	0·327	183
0·01012	0·01362	55·59	0·0950	0·305	183
0·01528	0·01310	51·92	0·1135	0·286	181
CuSO_4					
0·01254	0·01360	53·08	0·1046	0·298	170
0·05010	0·01239	35·97	0·250	0·200	180
0·1010	0·01242	26·67	0·454	0·162	166
0·2120	0·01329	12·92	0·901	0·112	114
0·9771 KNO_3	0·01654	7·81	3·974	—	—
0·02766	0·01812	55·19	0·1001	0·300	184
0·05293	0·02019	49·53	0·1237	0·277	179
0·1038	0·02130	46·95	0·1890	0·231	204

Наиболее остро правило можно проверить на трехзарядных ионах, ибо здесь μ сильно отличается от m . В одном случае (из известных трех—1925) наблюдается полное подтверждение.

Таблица 162.

Растворимость и коэффициент активности $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ в NaNO_3 при 25°C .

NaNO_3	$\text{La}(\text{JO}_3)_3$	$1/m_{\pm}$	μ	$\gamma\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\frac{1/m_{\pm}}{\gamma\text{La}(\text{NO}_3)_3}$	$\gamma\text{La}(\text{JO}_3)_3 = \frac{1/m_{\pm}}{529}$
0·	0·00103	426	0·00618	0·809	527	0·809
0·001	0·001043	421	0·00726	0·796	529	0·796
0·002	0·001056	415	0·00834	0·784	529	0·784
0·010	0·001150	382	0·0169	0·720	529	0·720
0·025	0·001309	335	0·0329	0·645	520	0·633
0·050	0·001492	294	0·0589	0·570	517	0·556
1·100	0·001748	251	0·1105	0·505	497	0·475

Здесь пятый столбец— γ для $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, известные раньше. Коэффициент пропорциональности равен 529. Последний столбец дает цифры вполне совпадающие до 0·01 μ с пятым столбцом.

Задача.

1. TiCl в растворе KCl (0,05 м.) растворяется до 0·0059 м. Какова активность TiCl в данном растворе, если коэффициент пропорциональности равен 70·3?

Реш.:

$$\gamma = \frac{1}{m_{\pm} \cdot 70 \cdot 3}; m_{\text{KCl}} = 0,05; m_{\text{TiCl}} = 0,0059.$$

$$m_{+} = 0,0059; m_{-} = 0,05 + 0,0059 = 0,0559.$$

$$m_{\pm} = \sqrt{m_{+} \cdot m_{-}} = \sqrt{0,0059 \cdot 0,0559} = 0,0181.$$

$$\gamma = \frac{1}{0,0181 \cdot 70 \cdot 3} = 0,784; \gamma = \frac{a}{m}; 0,784 = \frac{a}{0,0059}.$$

$$a = 0,784 \cdot 0,0059 = 0,0046256.$$

§ 285. Относительные коэффициенты активности ионов.

Правило стренгсов Льюиса можно распространить также и на активности отдельных ионов, однако покуда (1927) только лишь в виде гипотезы:

Коэффициент активности иона в разведенном растворе зависит лишь от общего стренгса раствора.

Пользуясь этой гипотезой, мы можем вычислить, напр., активность хлориона, зная активность иона натрия, из активности поваренной соли. Однако, для такого перечисления нам необходим какой-либо исходный пункт, ибо мы не знаем ни одной активности отдельного иона. Мак-Иннес (Mac-Innes) предложил считать основой коэффициенты активности KCl, при чем в силу одинакового веса и одинаковых подвижностей обоих ионов их отдельные активности считаются условно одинаковыми при всех концентрациях. Отсюда можно вычислить γ для любого иона.

Таблица 163.

Относительные коэффициенты активности ионов.

μ	0·001	0·002	0·005	0·01	0·02	0·05	0·1
H·	0·98	0·97	0·95	0·92	0·90	0·88	0·84
OH'	0·98	0·97	0·95	0·92	0·89	0·85	0·81
Cl', Br', J' . .	0·98	0·97	0·95	0·92	0·89	0·84	0·79
Li	0·98	0·97	0·95	0·92	0·89	0·85	0·81
Na·	0·98	0·97	0·95	0·92	0·89	0·84	0·80
K·, Rb·, Cs· . .	0·98	0·97	0·95	0·92	0·89	0·84	0·79
Ag·	0·97	0·96	0·95	0·90	0·85	0·80	0·77
Tl·	0·97	0·96	0·93	0·90	0·85	0·75	0·64
NO ₃ '	0·97	0·96	0·94	0·91	0·87	0·77	0·68
ClO ₃ ', BrO ₃ ', JO ₃ '	0·95	0·93	0·89	0·85	0·79	0·70	0·61
Me''	0·78	0·74	0·66	0·60	0·53	0·43	0·34
SO ₄ ''	0·77	0·71	0·63	0·56	0·47	0·35	0·26
La''', FeCy ₆ ''' .	0·73	0·66	0·55	0·47	0·37	0·28	0·21

Задачи.

1. Коэффициенты активности для KCl и KJO₃ при 0·01m равны 0,922 и 0,882. Коэффициент активности BaCl₂ для 0,0033m равен 0,800. Вычислить γ для Ba(JO₃)₂ при 0,0033 m.?

Реш.: Стренгс для KCl и KJO_3 равен молярности, т.-е. 0,01.

$$\mu_{BaCl_2} = \frac{1.0,0033.2^2 + 2.0,0033.1^2}{2} = 0,01.$$

Так что все соли имеют одинаковые стренгсы, в силу чего можем применить правило Льюиса.

$$\gamma_{KCl} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl'}.$$

$$\gamma_{KCl}^2 = \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl'}; \gamma_{BaCl_2}^3 = \gamma_{Ba^{++}} \cdot \gamma_{Cl'}^2; \gamma_{KJO_3}^2 = \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{JO_3'}.$$

Возводя последнее в квадрат и умножая на предыдущее, имеем:

$$\gamma_{BaCl_2}^3 \cdot \gamma_{KJO_3}^4 = \gamma_{Ba^{++}} \cdot \gamma_{Cl'}^2 \cdot \gamma_{K^+}^2 \cdot \gamma_{JO_3'}^2,$$

и вводя γ_{KCl}^4 получим:

$$\gamma_{BaCl_2}^3 \cdot \gamma_{KJO_3}^4 = \gamma_{Ba^{++}} \cdot \gamma_{KCl}^4 \cdot \gamma_{JO_3'}^2.$$

Откуда

$$\gamma_{Ba^{++}} \cdot \gamma_{JO_3'}^2 = \gamma_{BaJO_3}^3 = \frac{\gamma_{BaCl_2}^3 \cdot \gamma_{KJO_3}^4}{\gamma_{KCl}^4}.$$

$$\gamma_{BaJO_3} = \sqrt[3]{\frac{0,800^3 \cdot 0,822^4}{0,922^4}} = 0,754.$$

2. Коэффициенты активности для KCl , KJO_3 и $BaCl_2$ равны 0,922; 0,882; 0,800 при $\mu = 0,01$. Вычислить активность ионов Ba^{++} и Cl' для того же стренгса?

Реш.: Согласно принципа Льюиса $\gamma_{KCl} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl'}$ для всех стренгсов.

$$\gamma_{KJO_3}^2 = \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{JO_3'}; 0,822^2 = 0,922 \cdot \gamma_{JO_3'}.$$

Откуда

$$\gamma_{JO_3'} = \frac{0,822^2}{0,922} = 0,845.$$

$$\gamma_{BaCl_2}^3 = \gamma_{Ba^{++}} \cdot \gamma_{Cl'}^2; 0,800^3 = \gamma_{Ba^{++}} \cdot 0,922^2; \gamma_{Ba^{++}} = \frac{0,800^3}{0,922^2} = 0,602.$$

Если стренгс $\mu = 0,01$, то молярность $BaCl_2 = 0,00333$.

$$\text{Активность } Ba^{++} = a_+ = 0,00333 \cdot 0,602 = 0,00201.$$

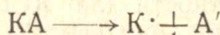
$$\text{Активность } Cl' = a_- = 0,00333 \cdot 2 \cdot 0,922 = 0,00614.$$

Т.-е. активность хлора почти втрое больше чем Ba^{++} .

§ 286. Коэффициент активности и гидратация ионов. (Бьеррум. 1920).

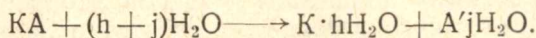
По коэффициенту активности данной соли, мы можем вычислить степень ее общей гидратации.

Пусть имеем какой-либо электролит



при чем катион соединяется с h молекул воды и анион—с j молекул.

Тогда



Обозначим активности H_2O через a_{H_2O} ; комплекса $K \cdot hH_2O$ через a_h ; комплекса $A'jH_2O$ через a_j , и недиссоциированной соли через a_2 .

Тогда

$$K_a = \frac{a_h \cdot a_j}{a_2 \cdot a_{H_2O}^{(h+j)}} \text{ и так как } K_a' = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_2},$$

т.-е. a_2 всегда пропорционально $a_+ \cdot a_-$, то

$$K_a = \frac{a_h \cdot a_j}{a_+ \cdot a_- \cdot a_{H_2O}^{(h+j)}}.$$

Для нормального состояния при бесконечном разведении $K_a = 1$, т.-е.

$$a_+ \cdot a_- = \frac{a_h \cdot a_j}{a_{H_2O}^{(h+j)}}.$$

Логарифмируя, получаем

$$\lg a_+ \cdot a_- = \lg a_h \cdot a_j - (h + j) \lg a_{H_2O}.$$

И переходя к средней ионной активности:

$$\lg a_{\pm} = \lg \sqrt{a_h \cdot a_j} - \frac{h+j}{2} \lg a_{H_2O}.$$

Прибавляем в обе части по $\lg m - \lg m$:

$$\lg \frac{a_{\pm}}{m} + \lg m = \lg \sqrt{a_h \cdot a_j} - \lg m + \lg m - \frac{h+j}{2} \lg a_{H_2O}.$$

Обозначая два первых члена правой части через $\lg \gamma'$, получим:

$$\lg \gamma + \lg m = \lg \gamma' + \lg m - \frac{h+j}{2} \lg a_{H_2O}.$$

Активность H_2O есть отношение фугитивностей, которые при большом разбавлении считаем равными упругостям паров:

$$a_{H_2O} = \frac{f}{f^0} = \frac{p}{p^0}.$$

Сокращая одинаковые члены и подставляя, получим:

$$\lg \gamma = \lg \gamma' - \frac{h+j}{2} \lg \frac{p}{p^0}.$$

Вспоминаем из вывода закона Рауля по Аррениусу (стр. 157, 158), что

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{n}{N}. \text{ Т.-е. } \lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{n}{N \cdot 2.3}. \text{ И } \lg \frac{p}{p^0} = -\frac{n}{N \cdot 2.3} = -\frac{m}{55 \cdot 5.2 \cdot 3}.$$

И для электролитов

$$\lg \frac{p}{p^0} = - \frac{mi}{55 \cdot 5.2 \cdot 3},$$

где i — коэффициент Аррениуса. Тогда

$$\lg \gamma = \lg \gamma' + \frac{h+j}{2} \cdot \frac{mi}{55 \cdot 5.2 \cdot 3}.$$

Определяем значение $\lg \gamma'$. Если раствор весьма разбавлен, то второй член очень мал и тогда (см. стр. 570)

$$\lg \gamma' = \lg \gamma = -\beta m^\alpha.$$

Откуда окончательно для любого m :

$$\lg \gamma = -\beta m^\alpha + \frac{h+j}{2} \cdot \frac{mi}{55 \cdot 5.2 \cdot 3}.$$

По этому уравнению, зная γ , можно вычислить $h+j$.

Таблица 164.

Гидратация электролитов по коэффициенту активности.

	HCl		KCl		NaCl		LiCl	
	$h+j=11$		$h+j=4$		$h+j=6$		$h+j=12$	
m	γ набл.	γ выч.	γ набл.	γ выч.	γ набл.	γ выч.	γ набл.	γ выч.
0.01	0.924	0.924	0.903	0.898	0.906	0.906	0.922	0.920
0.05	0.860	0.857	0.816	0.821	0.834	0.833	0.843	0.849
0.1	0.814	0.825	0.779	0.775	0.792	0.791	0.804	0.812
0.5	0.762	0.767	0.659	0.654	0.682	0.682	0.754	0.738
1	0.823	0.823	0.613	0.592	0.652	0.652	0.776	0.784
2	1.032	(1.186)	0.566	0.559	0.672	0.679	0.936	(1.14)
3	1.35	(2.15)	0.575	0.567	0.722	(0.781)	1.20	(2.13)

§ 287. Предел константы равновесия.

Работа химического процесса в концентрациях выражается следующим образом (стр. 299):

$$A = RT \ln K_c + RT \ln \frac{C_a \cdot C_b}{C_c \cdot C_d}.$$

Если введем активности, то получим безукоризненно точное выражение для реальных веществ:

$$\Delta F = RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_a \cdot a_b}{a_c \cdot a_d}.$$

Если свободные состояния выберем так, чтобы активности были равны единице, т.е. все ингредиенты находились в нормальных условиях 25° C, 1 атм. и проч., то

$$\Delta F^0 = RT \ln K_a.$$

Это будет работа, которую совершает химическая реакция, исходя из состояний, в которых активности равны единице при условии, что все вещества прореагируют по молекулярным количествам.

Тогда
$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{a_a \cdot a_b}{a_c \cdot a_d} = \Delta F^\circ - RT \sum \ln a.$$

Здесь значек $^\circ$ показывает, что работа отсчитывается от нормального состояния.

Согласно интегрированному уравнению изохоры:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{\Delta H}{RT_1} + \frac{\Delta H}{RT_2}.$$

Пусть $T_1 = 298$ и $T_2 = T$. Тогда:

$$\lg \frac{K_T}{K_{298}} = -\frac{\Delta H}{2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 986 \cdot 298} + \frac{\Delta H}{2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 986 T} = -\frac{\Delta H}{1364} + \frac{\Delta H}{4 \cdot 573 T}.$$

Но
$$\Delta F^\circ_{298} = +RT_1 \ln K_{298}.$$

Откуда
$$-\lg K_{298} = -\frac{\Delta F^\circ_{298}}{2 \cdot 3 RT_1} = -\frac{\Delta F^\circ_{298}}{1364}.$$

Подставляя в предыдущее, получим:

$$\lg K_T = -\frac{\Delta H}{1364} + \frac{\Delta F^\circ}{1364} + \frac{\Delta H}{4 \cdot 573 T}.$$

Если T будет сильно расти, то последним членом можно пренебречь и тогда при весьма высокой температуре

$$\lg K_T = \frac{(\Delta F^\circ - \Delta H)}{1364}.$$

§ 288. Вычисление свободной энергии из ЭДС.

а. Для молекул.

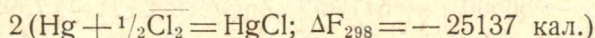
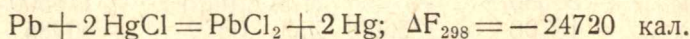
Если $F = RT \ln \frac{f}{f^\circ} = RT \ln a$, то

$$E = E_0 + \frac{RT}{96500 n} \ln a \text{ и } F = 96500 nE.$$

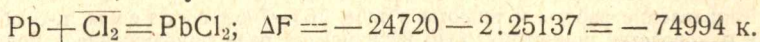
Здесь E_0 будет потенциал при $a=1$, т.е. при бесконечном разведении.

Определяя ЭДС различных элементов, получим т. о. работы идущих в них реакций.

Так как эти работы аддитивны, то их можно расчислять аналогично тепловым эффектам. Напр.



Складывая, получаем:



Путем как эксперимента, так и вычисления получаем ΔF образования различных веществ, могущие служить для вычисления F различных реакций.

Таблица 165.

Свободная энергия образования при 25° С и теплосодержание неорганических веществ *).

Формула	ΔF°	ΔH	Формула	ΔF°	ΔH
AgBr . . .	— 22937	—	NH ₃ (г.) . .	— 3910	— 11800
AgCl . . .	— 26187	—	NH ₃ (ж.) . .	— 2620	—
Ag ₂ O . . .	— 2395	— 6940	NH ₃ (aq.) . .	— 6300	—
Ag ₂ S . . .	— 220	— 3330	NH ₄ OH (aq.)	— 62860	—
Al ₂ O ₃ . . .	— 356300	— 352600	NO (г.) . .	+ 20850	+ 21600
As ₂ O ₃ . . .	— 137300	— 153800	NOCl (г.) . .	+ 16010	+ 12500
Br ₂ (ж.) . .	0	0	NO ₂ (г.) . .	+ 11920	—
Br ₂ (г.) . .	+ 755	+ 7590	N ₂ O ₄ (г.) . .	+ 22640	—
Br ₂ (aq.) . .	+ 977	—	HNO ₂ (aq.) . .	— 13070	—
HBr (г.) . .	— 12540	— 12100	HNO ₃ (aq.) . .	— 26500	—
HBr (aq.) . .	— 24595	—	HNO ₃ (г.) . .	— 18210	—
HBrO (aq.) . .	— 19680	—	O ₂ (г.) . . .	0	0
HBrO ₃ (aq.)	+ 2300	—	O ₃ (г.) . . .	+ 32400	—
CaH ₂ . . .	— 34780	—	H ₂ O (г.) . .	— 54507	— 57820
CaO . . .	— 145300	— 142450	H ₂ O (ж.) . .	— 56560	— 68270
CaCO ₃ . . .	— 270820	— 279300	H ₂ O (тв.) . .	— 56418	—
Cl ₂ (г.) . .	0	0	H ₂ O ₂ (aq.) . .	— 31470	—
Cl ₂ (ж.) . .	+ 1146	—	H ₂ O ₂ (г.) . .	— 24730	— 32640
Cl ₂ (aq.) . .	+ 1656	—	H ₂ O ₂ (ж.) . .	— 28230	—
HCl (г.) . .	— 22692	— 22000	H ₂ O ₂ (тв.) . .	— 31470	—
HCl (aq.) . .	— 31367	—	PbCl ₂ . . .	— 74990	—
HClO (aq.) . .	— 19018	—	PbO . . .	— 45050	— 52360
HClO ₃ (aq.) . .	— 250	—	PbS . . .	— 15275	— 18420
HF (г.) . .	— 31800	— 32900	Sb ₂ O ₃ . . .	— 190720	—
Fe ₂ O ₃ . . .	— 178400	— 172000	S (г.) . . .	+ 30240	—
Fe ₃ O ₄ . . .	— 246800	— 236350	S ₂ (г.) . .	+ 18280	+ 29690
Fe ₃ C . . .	+ 3138	+ 19162	S ₈ (г.) . . .	+ 10000	—
HgCl . . .	— 25137	—	S (мон) . .	+ 18	+ 82
HgO . . .	— 13808	—	S (ромб.) . .	0	0
J ₂ (тв.) . .	0	0	H ₂ S (г.) . .	— 7840	— 4760
J ₂ (ж.) . .	+ 920	+ 4000	H ₂ S (aq.) . .	— 6490	—
J ₂ (г.) . .	+ 15470	—	SO ₂ (г.) . .	— 69660	— 69000
J ₂ (aq.) . .	+ 3926	—	SO ₂ (aq.) . .	— 69770	—
HJ (г.) . .	+ 315	+ 6150	H ₂ SO ₃ (aq.)	— 126330	—
HJ (aq.) . .	— 12361	—	SO ₂ Cl ₂ (г.)	— 71560	—
HJO (aq.) . .	— 23170	—	SO ₃ (г.) . .	— 85890	— 22600
HJO ₃ (aq.) . .	— 31580	—	H ₂ SO ₄ (aq.)	— 176500	—
MgO . . .	— 13700	— 135000	ZnJ ₂ . . .	— 50985	— 50760
NiO . . .	— 56500	— 54170	ZnO . . .	— 75930	— 83000
N ₂ (г.) . .	0	0			

*) Направление работы и теплоты в табл. 165—7 от системы, т.е. обратное до сих пор в руководстве принятому. Оно не изменено ради приближения к подлинникам.

Таблица 166.

Свободная энергия образования при 25°С и теплосодержание органических веществ.

Название	ΔF°	ΔH	Название	ΔF°	ΔH
Графит . . .	0	0	HCN (г.) . .	+ 29700	+ 30500
Алмаз . . .	+ 390	+ 180	HCN (ж.) . .	+ 28870	—
CH ₄	— 12800	— 18350	HCN (aq.) . .	+ 27520	—
C ₆ H ₆	+ 27100	+ 11700	C ₂ N ₂ (г.) . .	+ 92000	—
CO	— 32510	— 26140	CNJ	+ 42790	—
CO ₂	— 94260	— 94240	HCNO (aq.) .	— 29100	—
H ₂ CO ₃ (aq.) .	— 148810	—	CH ₃ OH . . .	— 44500	— 59890
HCOOH (ж.) .	— 84040	—	C ₂ H ₅ OH . . .	— 44000	— 65660
HCOOH (aq.) .	— 87920	—	C ₃ H ₇ OH . . .	— 44100	— 72260
CH ₃ .COOH . .	— 96600	— 115400	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH . .	— 47400	— 77500
C ₃ H ₇ .COOH . .	— 92500	— 125300	C ₄ H ₉ .OH . . .	— 44100	— 78770
(COOH) ₂ . . .	— 167500	— 169600	(CH ₂ OH) ₂ . .	— 82500	— 111100
COCl ₂ (г.) . .	— 48770	—	C ₃ H ₅ (OH) ₃ . .	— 116700	— 158600
COS (г.) . . .	— 39600	—	(C ₂ H ₅) ₂ O . . .	— 33600	— 66000
(NH ₂) ₂ CO . .	— 47280	—	(CH ₃) ₂ CO . .	— 38000	— 57200
(NH ₂) ₂ CO(aq)	— 48840	—	C ₆ H ₁₂ O ₆ . . .	— 219000	— 301100

б. Для ионов.

Из формулы $\Delta F^\circ = -96500nE^\circ$ можем вычислить ΔF° для элемента из нулевого водородного электрода и какого-либо другого. Тогда это будет ΔF° для электродного процесса в данном электроде.

Таблица 167.

Свободная энергия электродных процессов при 25°С на эквивалент.

К а т и о н ы		А н и о н ы	
И о н	ΔF°_{298}	И о н	ΔF°_{298}
Ag ⁺	+ 18448	Br [']	— 24595
Cd ⁺	— 18348	Br ₃ [']	— 25230
Cu ⁺⁺	+ 15912	BrO ₃ [']	+ 2300
Fe ⁺⁺	— 20350	Cl [']	— 31367
Fe ⁺⁺⁺	— 3120	ClO	— 6500
H ⁺	0	ClO ₃ [']	— 250
Hg ₂ ⁺⁺	+ 36854	CN [']	+ 39370
K ⁺	— 67431	CNO [']	— 23750
Li ⁺	— 68248	CO ₃ ^{''}	— 125760
Na ⁺	— 62588	CO ₃ H [']	— 140000
NH ₄ ⁺	— 18930	J [']	— 12361
Pb ⁺⁺	— 5630	J ₃ [']	— 12315
Rb ⁺	— 67473	JO ₃ [']	— 31580
Sn ⁺⁺	— 6276	NO ₂ [']	— 8500
Tl ⁺	— 7760	NO ₃ [']	— 26500
Zn ⁺⁺	— 34984	OH [']	— 37455
		S ^{''}	+ 23450
		SH [']	+ 2980
		SO ₃ ^{''}	— 116680
		SO ₃ H [']	— 123920
		SO ₄ ^{''}	— 176500
		S ₂ O ₃ ^{''}	— 125110

Задачи.

1. Каково сродство Zn к кислороду воздуха?

Реш.: $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO}$; $\Delta F^\circ = -75930$.

$\Delta F = \Delta F^\circ - RT \sum \ln a$. Активность Zn и ZnO здесь единица, ибо они твердые. Для кислорода берем его парциальное давление в воздухе $= 0.2$ атм. $\Delta F = -75930 - (1,986 \cdot 298 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2,3 \lg 0.2) = -75453$ кал. Т.-е. реакция пойдет сама собой с выделением 75453 кал. на моль.

2. Вычислить константу равновесия образования аммиака из элементов при 625°C ?

Реш.: $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г.}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г.}) = \text{NH}_3(\text{г.})$. $\Delta F^\circ_{298} = -3910$.

$$\Delta H = -11800. \text{ Откуда } \lg K_{298} = + \frac{3910}{1364} = 2,867.$$

$$\lg K_{898} = \lg K_{298} - \frac{11800}{1364} + \frac{11800}{4 \cdot 573 \cdot 898} = \underline{\underline{-2,913.}}$$

3. Может ли действие водорода на Ag_2S привести к измеримому равновесию?

Реш. $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ag}$. $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$.

$$\Delta F^\circ_{298} = (-7840) - (-2290) = -5550.$$

$$\lg K_{298} = \frac{5550}{1364} = 4,09. \text{ Откуда } K = \sim 10000.$$

Т. о. парциальное давление H_2 должно быть в 10000 раз меньше, чем H_2S . Это измерить весьма трудно. При самой высокой температуре предел K будет равен

$$\Delta H = (-4760) - (-3330) = -1430.$$

$$\lg K = \frac{-1430 + 5550}{1364} = 3,09. \text{ Т.-е. } K = \sim 1000,$$

что тоже трудно измеримо.

4. Может ли действие водорода на PbS привести к измеримому равновесию?

Реш. $\text{PbS} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}$; $\Delta F^\circ_{298} = (-7840) - (-15275) = +7435$. Откуда $\lg K = 6,55$ и $K = 3,55 \cdot 10^{-6}$, что тоже неизмеримо.

Вычислим теперь, при какой температуре парциальные давления будут равны, т.-е. равновесие будет заведомо измеримо.

$$\Delta H = (-4760) - (-18420) = +13660.$$

$$\lg K_T = - \frac{\Delta F}{1364} + \frac{\Delta H}{1364} - \frac{\Delta H}{4 \cdot 57 T} = - \frac{7435}{1364} + \frac{13660}{1364} - \frac{13660}{4,57 T}.$$

Если $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{S}}$, то $K = 1$ и $\lg K_T = 0$.

Откуда $T = 654^\circ$, т.-е. 380°C .

5. Вычислить коэффициент активности PbCl_2 в насыщенном растворе, если растворимость $= 0,039 \text{ м}$?

Реш. $\text{Pb} + \overline{\text{Cl}_2} = \text{PbCl}_2; \Delta F = -74990.$

$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{++}(\text{aq.}); \Delta F = -5630; \overline{\text{Cl}_2} \longrightarrow 2 \text{Cl}'(\text{aq.}); \Delta F = 2(-31367).$

Работа перехода ионов Pb^{++} и $2\text{Cl}'$ от нормального состояния к данному состоянию будет

$\text{Pb}^{++}(\text{aq.})_{(a+=1)} \longrightarrow \text{Pb}^{++}(\text{aq.})_{(a+)}; \Delta F = RT \ln a_+.$

$2 \text{Cl}'(\text{aq.})_{(a-=1)} \longrightarrow 2 \text{Cl}'(\text{aq.})_{(a-)}; \Delta F = 2 RT \ln a_-.$

Кроме того, так как раствор насыщен:

$\text{Pb}^{++}(\text{aq.})_{(a+)} + 2 \text{Cl}'(\text{aq.})_{(a-)} = \text{PbCl}_2; \Delta F = 0.$

Суммируя все эти уравнения, получим:

$RT \ln(a_+ \cdot a_-^2) + 2(-31367) + (-5630) = -74990.$

Откуда $\lg(a_+ \cdot a_-^2) = \frac{-6626}{1364} = -4,858.$

$\sqrt[3]{a_+ \cdot a_-^2} = a_{\pm}; \lg a_{\pm} = \frac{1}{3} \lg(a_+ \cdot a_-^2) = -1,619; a_{\pm} = 0,0240.$

$\gamma = \sqrt[3]{\frac{a_+}{m} \cdot \left(\frac{a_-}{2m}\right)^2} = \frac{0,0240}{0,039 \sqrt[3]{4}} = \underline{0,389}.$

6. Какова свободная энергия образования AgBr из Ag и $\text{Br}(\text{ж.})$ если растворимость $\text{AgBr} = 7 \cdot 10^{-7}$?

Реш. $\text{Ag}(\text{тв.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{ж.}) = \text{AgBr}; \Delta F = ?$

Из таблицы 167 имеем:

$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}'\text{aq}; \Delta F = +18448 \text{ к.} \dots \dots \dots (1)$

$\frac{1}{2} \text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br}'\text{aq}; \Delta F = -24595 \text{ к.} \dots \dots \dots (2)$

Работа перехода ионов из нормального состояния в то, в котором они находятся в растворе будет определяться процессом

$\text{Ag}'\text{aq}_{(a+=1)} + \text{Br}'\text{aq}_{(a-=1)} \longrightarrow \text{Ag}'\text{aq}_{(a+)} + \text{Br}'\text{aq}_{(a-)} \dots \dots (3)$

для которого $\Delta F = RT \ln K = RT \ln(a_+ \cdot a_-)$, ибо имеется твердая фаза и $a_{\pm} = \text{const}$, т. е. $K_a = a_+ a_-$.

Так как раствор сильно разбавлен, то активности ионов можно принять равными концентрациям, т. е. растворимости.

$\Delta F = RT \ln(a_+ \cdot a_-) = RT \ln(7 \cdot 10^{-7})^2 = 1 \cdot 986 \cdot 298 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \lg 49 \cdot 10^{-14} =$
 $= -16790 \text{ к.}$

Кроме того

$\text{Ag}'\text{aq}_{(a+)} + \text{Br}'\text{aq}_{(a-)} = \text{AgBr}; \Delta F = 0 \dots \dots \dots (4)$

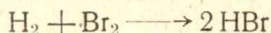
Суммируя четыре последних уравнения, получим первое:

$\Delta F = +18448 - 24595 - 16790 + 0 = -22937 \text{ к.}$

Кинетика.

§ 289. Содержание предмета.

Кинетика занимается изучением скорости течения химических реакций во времени с целью вскрытия механизма химического процесса. Последний представляется, вообще говоря, необыкновенно сложным и отнюдь не отвечающим обычному стехиометрическому уравнению. Так, напр., один из самых простых процессов



как выяснилось из кинетических исследований, проходит следующие стадии:

1. $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br} + \text{Br}$
2. $\text{H}_2 + \text{Br} \longrightarrow \text{H}_2\text{Br}$
3. $\text{H}_2\text{Br} \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}$
4. $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$.

Так что стехиометрическое уравнение дает нам только природу веществ и количества, в которых они реагируют, т.-е. только суммарную иллюстрацию тех многочисленных процессов, которые имеют место в системе. Кроме того, обычное уравнение ничего не говорит о взаимодействии между растворителем, в котором течет реакция, и реагирующими веществами, ничего не говорит нам о влиянии различных веществ, находящихся в системе, но не участвующих в равновесии, и не дает совершенно ни промежуточных продуктов процесса, ни промежуточных ступеней. В этом отношении оно похоже на эмпирическую формулу органического соединения, не содержащую никаких указаний на структуру.

Все эти моменты так или иначе учитываются в кинетике, при чем она работает, главным образом, математическим методом. Разбор того или иного суммарного процесса с этой точки зрения называется кинетическим анализом.

§ 290. Методы определения скорости химической реакции.

Под скоростью химической реакции мы, подобно скорости в механике, понимаем отношение количества изменившегося вещества ко времени, в течение которого это изменение произошло. Это отношение зависит от промежутка времени, ибо вначале реакция идет бурно, так как велики концентрации, а под конец затихает.

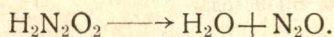
Для исследования скорости реакции выбирают процесс, идущий не слишком быстро, или же быстро идущий замедляют различными искусственными приемами, напр., буферной смесью. Реакция осуществляется обычно в нескольких порциях, при чем через известные промежутки времени она в данной порции тем или иным способом останавливается, после чего производится количественный анализ для учета оставшегося вещества.

В некоторых случаях удается следить за ходом реакции, не нарушая процесса, по изменению: цвета системы, величины вращения плоскости поляризации, коэффициента преломления, вязкости, плотности, электропроводности, депрессии и проч.

Для правильного кинетического исследования совершенно необходимо брать исключительно чистые исходные продукты, ибо малейшие примеси весьма сильно влияют на ход процесса во времени, и кроме того работать при постоянной температуре в хороших термостатах, ибо скорость реакции весьма сильно зависит от температуры.

В случае образования газа во время реакции следят за ее скоростью по объему выделяющегося газа или же по увеличивающемуся давлению. По первому методу работает прибор Брönстеда (Brönsted 1924).

Здесь исследовалась скорость разложения нитрамида

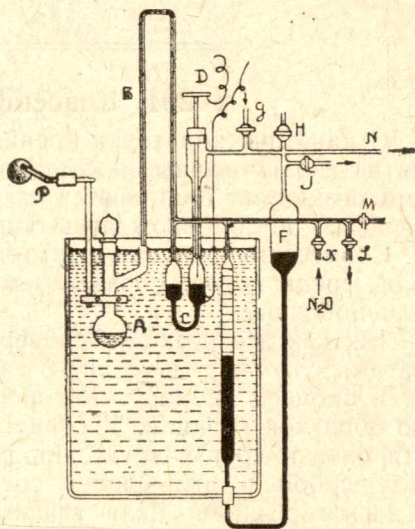
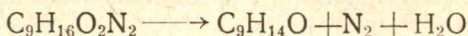


Растворитель ($\sim 75 \text{ см.}^3$) в котором ведется реакция, помещается в колбе А, после чего весь прибор эвакуируется через L, N и J. Теперь впускают через К чистую N_2O и через g и Н воздух и повторяют эвакуацию и впуск несколько раз при взбалтывании А мотором Р. Т. о. перед экспериментом над растворителем и в левом колене трубки С находится чистая N_2O при атмосферном давлении.

При непрерывном пропускании N_2O через К открывают пробку колбы и вносят нитрамид, после чего собирают выделяющуюся N_2O в бюретку. Постоянное давление в системе поддерживается маностатом С—если давление повышается, то в правом колене замыкается контакт тока, пускающего в ход вакуум-насос. Последний выкачивает воздух из F через J, в силу чего давление в системе падает, ртуть в левом колене повышается, и это вызывает перерыв контакта.

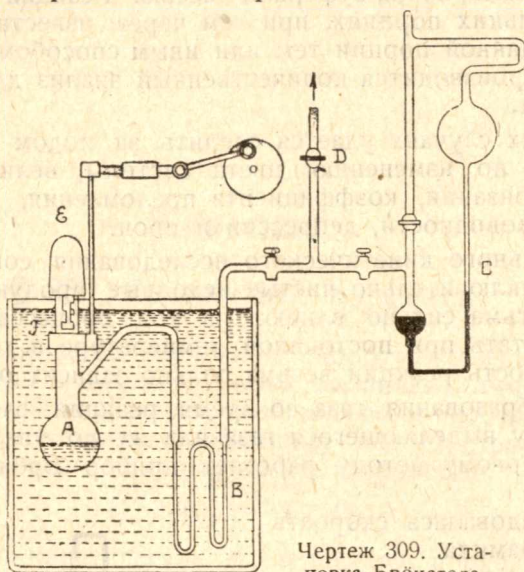
Вторая установка принадлежит тому-же автору (Brönsted. 1925). (Чертеж 309).

Здесь исследовалось влияние солей на скорость разложения нитрозо-триацетон-амин на форон, азот и воду.



Чертеж 308. Установка Брönстеда.

Система эвакуируется через D и давление выделяющегося азота отсчитывают на манометре C. F—приспособление для вбрасывания соли в систему посредством электромагнита.



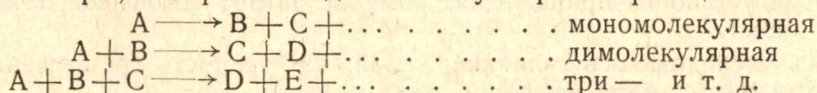
Чертеж 309. Установка Брønстеда.

§ 291. Классификация реакций.

С кинетической точки зрения химические реакции подразделяются на изолированные и совместные. Под изолированными химическими реакциями понимаются такие, которые идут лишь в одном направлении, не сопровождаясь одновременно никаким другим процессом. Совместные реакции состоят из различных одновременных процессов, среди которых различаем реакции обратные, последовательные и побочные.

Так как все реакции, подвергающиеся теоретической обработке обратимы, то под изолированной реакцией собственно понимается процесс, скорость которого велика, сравнительно со скоростью обратной реакции. У совместной обратной реакции эти скорости близки друг к другу. Продукты главной реакции могут вступить между собой в дальнейшее соединение, давая т. о. последовательные реакции. Если главная реакция начинает ветвиться, т. е. будет иметь несколько направлений из одного исходного пункта, то получим побочные реакции.

Если исходным продуктом является лишь одно вещество, напр., диссоциирующий газ, то говорят о мономолекулярной реакции. Если реагируют между собой два вещества, то такая реакция, независимо от количества получающихся продуктов будет называться димолекулярной. При реакции трех молекул и больше будем иметь три-, тетра- и т. д. молекулярные реакции.



Число молекул, вступающих в реакцию, называется порядком данной реакции.

Изолированные реакции.

§ 292. Мономолекулярные реакции.

Возьмем a молей исходного продукта, и пусть за время t прореагирует x молей. Тогда останется $a - x$ молей. Скорость реакции по истечении времени t пропорциональна оставшемуся количеству

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Разделяя переменные, получим

$$\frac{dx}{a - x} = kdt,$$

что равноценно с

$$\frac{-d(a - x)}{a - x} = kdt.$$

Интегрируя, имеем

$$-\ln(a - x) = kt + C.$$

В начальный момент $t = 0$ и $x = 0$. Тогда

$$C = -\ln a.$$

Подставляем в предыдущее и вычисляем постоянную K :

$$-\ln(a - x) = kt - \ln a.$$

$$\ln \frac{a}{a - x} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Согласно новейшим данным химических реакций первого порядка, поридимому, не существует—реакция может быть по крайней мере между двумя молекулами. Так что типичный пример, или вернее аналогию „мономолекулярной реакции“, мы имеем лишь у радиоактивных веществ, где один атом распадается самопроизвольно без внешнего воздействия.

Т а б л и ц а 168.

Распад тория х.

t	$a - x$	k
0	100	—
1	88	0,128
2	72	0,166
4	53	0,159
7	29,5	0,174
8	25,2	0,172
11	15,2	0,171
13	11,1	0,169

§ 293. Димолекулярные реакции.

Возьмем исходные вещества А и В в эквимолекулярных количествах. Тогда, если взяли по а молей и прореагировало по х, останется каждого по а — х. Согласно предыдущему рассуждению

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-x) = k(a-x)^2.$$

Разделяя переменные, получим

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt.$$

Что можно представить так:

$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = kdt.$$

Интегрируя, имеем

$$\frac{1}{a-x} = kt + C.$$

Если $t=0$ и $x=0$, то $C = \frac{1}{a}$.

Подставляя в предыдущее

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt.$$

Откуда легко получается

$$\frac{x}{a(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Таблица 169.

Омыление уксусного эстера.

t	a — x	k
5	10,24	5,625
15	6,13	5,37
25	4,32	5,405
35	3,41	5,27
55	2,31	5,385
120	1,10	5,645

Если исходные вещества берутся в неэквивалентных количествах, то расчеты несколько усложняются, не отличаясь ничем принципиально от уже приведенных. Так что здесь мы дадим готовый интеграл

$$\frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k.$$

§ 294. Реакции высших порядков.

Аналогично для трехмолекулярной реакции, получим:

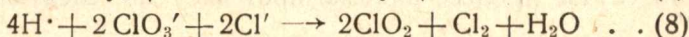
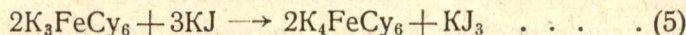
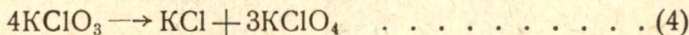
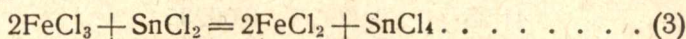
$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)^3} = kt.$$

Откуда

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + C; \quad C = \frac{1}{2a^2};$$

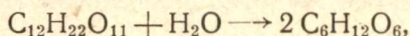
$$\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \frac{1}{t} = k.$$

Случаи более сложных реакций очень редки и насчитываются единицами



§ 295. Псевдо-порядки.

Если одно из веществ будет находиться в большой концентрации, напр., будет растворителем, или же концентрация его вообще не будет меняться, как, напр., у катализатора, то их концентрации введутся в константу, в силу чего будет казаться, что имеет место реакция более низкого порядка. Так, напр., инверсия сахара, протекающая по бимолекулярной схеме



дает мономолекулярную константу.

Таблица 170.

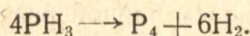
Инверсия сахара.

t	x	k
0	0	—
30	1,001	0,00152
60	1,946	0,00156
90	2,770	0,00156
130	3,726	0,00155
180	4,676	0,00151

§ 296. Определение порядка реакции.

Кинетический анализ состоит в нахождении для данной реакции константы скорости и вычисления по этой константе порядка реакции. Последний дает непосредственные указания на механизм процесса, ибо по найденному порядку протекает наиболее медленный из

всех возможных процессов. Так, напр., стехиометрическое уравнение для разложения PH_3 на фосфор и водород будет таково



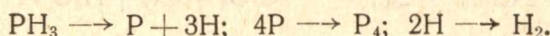
Однако кинетические определения дают отнюдь не четвертый порядок, а первый.

Таблица 171.

Разложение фосфористого водорода.

t	k_4	k_1
0	—	—
7,83	0,0173	0,00236
24,17	0,201	0,00237
41,25	0,229	0,00235
63,17	0,288	0,00238
89,67	0,385	0,00241

В таком случае процесс видимо протекает по следующим стадиям



Две последние реакции будут весьма быстрыми сравнительно с первой, посему она и определит скорость всего процесса.

Однако константу не всегда бывает так просто найти и интерпретировать—в громадном большинстве случаев она имеет некоторый „ход“. Тогда применяют метод Оствальда.

Вычислим время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина начальной концентрации, т.е. найдем t для $x = \frac{a}{2}$.

Для мономолекулярных:

$$\ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Подставляя $x = \frac{a}{2}$, получим

$$\ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Откуда

$$\ln 2 \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Для бимолекулярных аналогично:

$$\frac{x}{a(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = k; \quad \frac{a/2}{a(a-a/2)} \cdot \frac{1}{t} = k; \quad \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

Для тримолекулярных:

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt; \quad \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{t} = k.$$

$\frac{3}{2}$ введем в константу.

И вообще для n -ого порядка половинное время будет очевидно пропорционально $\frac{1}{a^{n-1}}$.

Возьмем теперь начальную концентрацию a_1 , и определим половинное время t_1 . Тогда

$$\frac{1}{t_1} \cdot \frac{1}{a_1^{n-1}} = k.$$

Для другого эксперимента с той же системой при a_2 получим t_2 . Т.е.

$$\frac{1}{t_2} \cdot \frac{1}{a_2^{n-1}} = k.$$

Исключая k , получим:

$$\frac{1}{t_1} \cdot \frac{1}{a_1^{n-1}} = \frac{1}{t_2} \cdot \frac{1}{a_2^{n-1}}.$$

Что дает

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}}.$$

Логарифмируя, получим

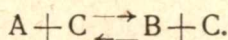
$$n = 1 + \frac{\lg t_1/t_2}{\lg a_2/a_1}.$$

Иногда прибегают к различным искусственным приемам для упрощения вопроса. Так, напр., если брать избыточные концентрации всех компонентов кроме одного, то можно понизить порядок реакции до первого и отсюда получить указания о компоненте, участвующем в определяющей реакции. Это так называемый метод изоляции Оствальда.

Одновременные реакции.

§ 297. Обратные реакции.

Простейшим примером одновременных обратных реакций будет служить изомеризация какого-либо вещества под влиянием катализатора.



По прошествии времени t скорость прямой реакции будет пропорциональна $(a - x)c$, где c есть постоянная концентрация катализатора. Скорость обратной будет пропорциональна $(b + x)c$, где b — начальная концентрация вещества B . Скорость течения суммарного процесса будет равна

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)c - k_2(b + x)c.$$

Что по интегрировании дает:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{ct} \ln \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - \frac{1}{ct} \ln \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right).$$

Кроме того, в состоянии равновесия скорости обоих процессов равны между собой:

$$k_1(a - x_p)c = k_2(b + x_p)c,$$

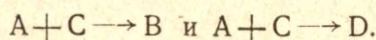
где x_p — значение x по достижении равновесия.

Из этих двух уравнений можем вычислить k_1 и k_2 и кроме того константу равновесия

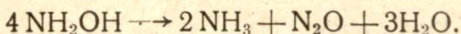
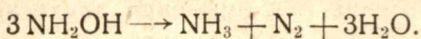
$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

§ 298. Побочные реакции.

При наличии побочной реакции вещество A под влиянием катализатора C дает два продукта B и D . Т.-е. идут одновременно две реакции



Так, напр., гидроксилламин может разлагаться на аммиак и азот, и на аммиак и N_2O :



Если dx/dt будет скорость исчезновения А, dy/dt и dz/dt скорости образования В и D, то очевидно:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}.$$

Но

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x)c \quad \text{и} \quad \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)c.$$

Откуда

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x)c.$$

Интегрируя, получим:

$$\frac{1}{ct} \ln \frac{a}{a-x} = k_1 + k_2.$$

С другой стороны:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1(a-x)c}{k_2(a-x)c} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const.}$$

Т.-е. отношения количеств продуктов реакции не зависят от времени. Раз так, то это отношение может быть получено из учета концентраций в любое время и удобнее всего в конце процесса. Если обе реакции различного порядка, то

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1(a-x)^n c^n}{k_2(a-x)^m c^m} = \frac{k_1}{k_2} (a-x)^{n-m} c^{n-m},$$

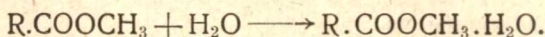
где n и m —порядки реакций.

Т. о. проверяя экспериментально правильность этих отношений, мы можем получить указание на наличие или отсутствие побочной реакции. Это так называемый метод Вегшейдера.

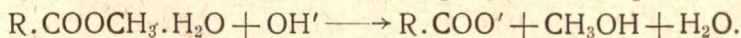
§ 299. Последовательные реакции.

К числу процессов, состоящих из последовательных реакций, относятся, главным образом, омыление эстеров. Здесь скорость реакции определяется, как мы уже видели с RH_3 , наиболее медленной реакцией, благодаря чему и можно ее так или иначе охарактеризовать.

При омылении одноосновных эстеров первой стадией является образование гидрата, протекающее моментально.

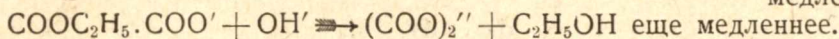
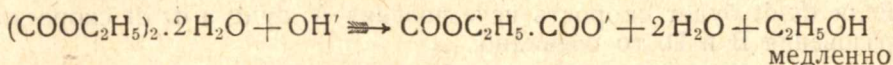
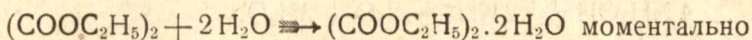


Гидрат при действии щелочи дает теперь соль и спирт:



Эта реакция протекает медленно и обуславливает скорость всего процесса.

Особенно сложны явления при омылении двухосновных эстеров. Так, напр.



Данная область является одной из самых трудных и малоисследованных, благодаря частью сложности математического анализа, частью неразработанности соответственных его глав.

§ 300. Влияние температуры на скорость реакции.

Скорость химической реакции весьма остро зависит от температуры—при повышении на каждые 10° она увеличивается в 2—3 раза.

Таблица 172.

Скорость реакции и температура.

$\begin{array}{ccc} \text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} & & \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{Br} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOH} & \rightleftharpoons & \text{Br} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{C} \text{ OH} + \text{HBr} \end{array}$	
t	k
15°	0,00000967
40	0,0000863
50	0,000249
60	0,000354
70	0,00169
80	0,0046
89	0,0156
101	0,0318

Согласно уравнению изохоры

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2};$$

И так как $K = \frac{k_1}{k_2}$, то

$$\ln K = \ln k_1 - \ln k_2.$$

Т.-е.

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Это уравнение разложим на два:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = - \frac{A_1}{RT^2} + B, \text{ и } \frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{A_2}{RT^2} + B,$$

при чем

$$A_1 - A_2 = Q.$$

Аррениус (1889) чисто эмпирически нашел, что B не зависит от температуры, т.-е. что

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}.$$

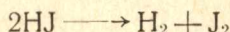
Откуда, интегрируя, получим

$$\ln k = C - \frac{A}{RT}.$$

Это есть уравнение прямой линии, где A будет тангенс угла наклона прямой на графике $\ln k \rightarrow 1/T$.

Если график не дает прямой линии, то это является непосредственным указанием на сложность процесса, состоящего из нескольких реакций, различно от температуры зависящих.

Попытки вычислить константу скорости из каких-либо термических величин не привели пока к окончательному результату. Значения, наиболее близкие к экспериментальным, получаются из вычисления k по формуле Траутца (1908), выведенной весьма сложным и не вполне физическом смысле отчетливым путем. Для константы реакции



Траутц дает

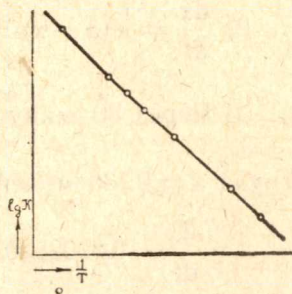
$$k = \kappa e^{-\frac{Q_{\text{в}}}{RT} - i_{\text{H}_2} - i_{\text{J}_2}} \frac{[(e^{-\beta \nu/T} - 1)_{\text{H}_2} (e^{-\beta \nu/T} - 1)]^2}{T^3}.$$

Здесь κ —константа, $Q_{\text{в}}$ —„частичный“ тепловой эффект, физический смысл которого не вполне определен, i —химические константы Нернста, $\beta = h/k$, где h —постоянная Планка и k —постоянная Больцмана из $S = k \ln W$ и, наконец, ν из формулы $\epsilon = h\nu$.

Таблица 173.

Скорость реакции разложения HJ по Траутцу.

T	k набл.	k выч.
781	1336	1191
716	140	124
700	64,2	66,2
683	24,6	32,7
666	14,15	15,53
647	5,23	6,40
629	2,52	2,66
599	0,54	0,52
575	0,132	0,123
556	0,0444	0,0360



Чертеж 310. Влияние температуры на скорость разложения HJ.

Задачи:

1. Раствор сахара ($C = 0,3$ моля в литре $0,1n$ HCl) подвергается инверсии в течение 20 минут на 32% сахара. 1. Вычислить k ? 2. Какова скорость в начале реакции и 3. Через 30 минут. 4. Сколько процентов инвертируется через час. 5. Сколько инвертировалось бы через 30 минут, если бы $0,3$ моля были в 10 л. $0,1n$ HCl?

Реш. Так как имеется избыток растворителя, то реакция идет как мономолекулярная с HCl, как катализатором.

$$1) k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{20} 2,3 \lg \frac{0,3}{0,3-0,1} = \underline{0,02025}.$$

$$2) \frac{dx}{dt} = k(a-x) = 0,02025 \cdot 0,3 = \underline{0,006075 \text{ молей в минуту.}}$$

$$3) \text{ Через 30 минут: } 0,02025 = \frac{1}{30} 2,3 \lg \frac{0,3}{0,3-x}.$$

Откуда $x = 0,136$ молей.

$$\frac{dx}{dt} = 0,02025 (0,3 - 0,136) = \underline{0,003321 \text{ молей в минуту.}}$$

$$4) 0,02025 = \frac{1}{60} 2,3 \lg \frac{0,3}{0,3-x}, x = 0,211, \text{ т.-е. } \frac{0,211 \cdot 100}{0,3} = \underline{70\%}.$$

$$5) 0,02025 = \frac{2,3}{30} \lg \frac{0,03}{0,03-x}, x = \underline{0,0136 \text{ молей.}}$$

2. При омылении метилацетата едким натром в течение 10 минут омыляется 20% эстера, если начальные концентрации обе по 0,01 молярной. 1. Сколько времени требуется для омыления 99%. 2. Какова концентрация CH_3OH в конце получаса. 3. Решить те же вопросы, если начальные концентрации эстера 0,015 и $NaOH = 0,03$ моля в в литре?

$$\text{Реш. } k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}; k = \frac{1}{10} \frac{0,002}{(0,01 - 0,002) \cdot 0,01} = 2,5.$$

$$1) 2,5 = \frac{1}{t} \cdot \frac{0,0099}{(0,01 - 0,0099) \cdot 0,01}; t = \underline{3960 \text{ минут.}}$$

$$2) 2,5 = \frac{1}{30} \frac{x}{(0,01 - x) \cdot 0,01}; x = \underline{0,00428 \text{ молей в литре.}}$$

$$3) k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}; a = 0,015; b = 0,03.$$

$$2,5 = \frac{1}{(0,015 - 0,03)t} 2,3 \lg \frac{0,03(0,015 - 0,01485)}{0,015(0,03 - 0,01485)}; t = \underline{104,7 \text{ м.}}$$

$$2,5 = \frac{1}{(0,015 - 0,03)30} 2,3 \lg \frac{0,03(0,015 - x)}{0,015(0,03 - x)}; \underline{x = 0,0121.}$$

3. Раствор метилацетата омыляется 0,1 н KCN в 3,3 раза быстрее чем 0,01н. Определить константу диссоциации для HCN, если $K_w = 0,8 \cdot 10^{-14}$?

Реш. Омыление идет за счет OH' , так что

$$\frac{C_{\text{OH}'}(0,1\text{н})}{C_{\text{OH}'}(0,01\text{н})} = 3,3; C_{\text{OH}'}(0,1\text{н}) = [\text{OH}']_1$$

$$C_{\text{OH}'}(0,01\text{н}) = [\text{OH}']_2.$$

$$K = \frac{C_{\text{H}'} \cdot C_{\text{CN}'}}{C_{\text{HCN}}}; K_w = C_{\text{H}'} \cdot C_{\text{OH}'}$$

$$K = \frac{K_w \cdot C_{\text{CN}'}}{C_{\text{OH}'} \cdot C_{\text{HCN}}}; \frac{C_{\text{CN}'}}{C_{\text{HCN}}} = \frac{K \cdot C_{\text{OH}'}}{K_w}; \frac{[\text{CN}']_1}{[\text{HCN}]_1} = \frac{K [\text{OH}']_1}{K_w}$$

Общее число катионов равно общему числу анионов.

$$0,1 = [\text{CN}']_1 + [\text{OH}']_1$$

$$0,01 = [\text{CN}']_2 + [\text{OH}']_2 = [\text{CN}']_2 + \frac{[\text{OH}']_1}{3,3}.$$

При гидролизе количество образовавшейся щелочи равно количеству кислоты:

$$[\text{OH}']_1 = [\text{HCN}]_1.$$

Подставляя в уравнение изотермы, имеем:

$$\frac{[\text{CN}']_1}{[\text{OH}']_1} = \frac{K [\text{OH}']_1}{K_w}; [\text{CN}']_1 = \frac{K [\text{OH}']_1^2}{K_w}.$$

$$[\text{CN}']_2 = \frac{K [\text{OH}']_2^2}{K_w} = \frac{K [\text{OH}']_1^2}{K_w \cdot 3,3^2}.$$

И деля их друг на друга, получим

$$\frac{[\text{CN}']_1}{[\text{CN}']_2} = \frac{K [\text{OH}']_1^2 \cdot K_w \cdot 3,3^2}{K_w \cdot K \cdot [\text{OH}']_1^2} = 3 \cdot 3^2.$$

Тогда

$$0,01 = \frac{[\text{CN}']_1}{3 \cdot 3^2} + \frac{[\text{OH}']_1}{3,3}; \frac{0,1}{3,3} = \frac{[\text{CN}']_1}{3,3} + \frac{[\text{OH}']_1}{3,3}.$$

Вычитая друг из друга, получим:

$$\frac{0,1}{3,3} - 0,01 = \frac{[\text{CN}']_1}{3,3} - \frac{[\text{CN}']_1}{3 \cdot 3^2}; [\text{CN}']_1 = 0,0961.$$

$$0,1 = 0,0961 + [\text{OH}']_1; [\text{OH}']_1 = 0,0039.$$

$$0,0961 = \frac{K \cdot 0,0039^2}{0,8 \cdot 10^{-14}}; \underline{K = 5 \cdot 10^{-11}.}$$

4. При омылении раствора этилацетата едким натром при 20°C . 10% омыляется через 23 мин. $k=3,19$. Через сколько времени омыляется 10% при температуре 35°C , если на каждые 10° k увеличивается вдвое?

Реш. $k_{30} = 2 k_{20}$. $\lg k_{30} = \lg 2 + \lg k_{20}$;

$$\frac{\lg k_{30} - \lg k_{20}}{10} = \frac{\lg 2}{10} = 0,030103.$$

На 15° k изменится на 0,030103. $15 = 0,451545$; $\lg 3,19 = 0,50379$; $\lg k_{35} = 0,50379 + 0,45154 = 0,95533$; $k_{35} = 9,02$.

При прочих равных условиях времена относятся как константы.

$$t = \frac{3,19}{9,02} \cdot 23 = \underline{8,1 \text{ мин.}}$$

5. Смешаны эстер, вода, кислота и спирт так, что концентрация эстера $=1$ и воды $=12,215$. Скорость реакции образования кислоты равна 0,000996 молей в минуту. Если смешать эти вещества так, чтобы концентрация кислоты была равна 1 и спирта 12,215, то скорость образования будет 0,00303 моля в минуту. Определить константу равновесия реакции?

Реш. $\frac{dx}{dt} = k_1 C_1 \cdot C_2$; $0,000996 = k_1 \cdot 1 \cdot 12,215$.

$$k_1 = 0,0000815; 0,00303 = k_2 \cdot 1 \cdot 12,215.$$

$$k_2 = 0,000238; K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0,000238}{0,0000815} = \underline{2,92}.$$

Теории активации.

§ 301. Определение понятия.

Температурная зависимость скорости реакции представляется в высшей степени загадочной, ибо согласно кинетической теории газов при повышении температуры на 10° число столкновений молекул возрастает лишь на 2%, в то время как скорость увеличивается на 100%.

Ясно, что кроме простой встречи молекул, здесь играет роль какой-то другой фактор. Кроме того, если бы дело было лишь в столкновении, то у всех газов скорость реакции была бы одинаковой, между тем мы наблюдаем столь различный характер реакции, как напр. у H_2 и O_2 с одной стороны, и у $\text{NO} + \text{O}_2$ с другой.

Посему полагаем, что для того, чтобы возможна была реакция между двумя молекулами, они должны не только встретиться, но и находиться еще в „особом“ состоянии.

В этом „особом“ состоянии находится лишь некоторая часть молекул, ибо иначе молекулы прореагировали бы все одновременно. Может возникнуть предположение, что здесь играет роль химическое сродство ($A = RT \ln K$), однако, между сродством и скоростью нет никакой связи, ибо работа химической реакции определяется начальным и конечным состоянием независимо от пути, в то время как скорость—„особым“ состоянием именно в пути.

Речь может идти лишь об „особом“ состоянии гомополярных молекул, ибо гетерополярные диссоциируют на ионы, а ионы реагируют моментально. Чтобы заставить гомополярную молекулу реагировать, надо вероятно один из ее электронов выбить, сместить во внешние орбиты, т.-е. сделать его похожим на валентные электроны. Для этого молекуле надо придать энергию извне. Эта энергия и есть—энергия активации. Молекула тогда будет „активированной“, или как говорят иногда „возбужденной“.

Существует две теории механизма активации, объясняющие последнюю действием удара при столкновениях и действием инфракрасного излучения.

§ 302. Активация через удар.

Согласно закону распределения Максвелла (см. стр. 104).

$$N_1 = N e^{-E/RT}.$$

Здесь N —есть общее число частиц в системе, N_1 —число частиц с кинетической энергией выше E . Возьмем какое-либо E , напр., 20000

кал. и вычислим, во сколько раз увеличится отношение $\frac{N_1}{N}$ при повышении температуры вдвое.

$$\text{Для } 1000^\circ \text{ абс., } \frac{N_1}{N} = e^{-\frac{20000}{1,98 \cdot 1000}} = 0,000045, \text{ т.-е. } 0,0045\%.$$

$$\text{Для } 2000^\circ \text{ абс.; } \frac{N_1}{N} = e^{-\frac{20000}{1,98 \cdot 2000}} = 0,0067, \text{ т.-е. } 0,67\%.$$

Так как общая кинетическая энергия моля газа равна $3/2 RT$, то повышение температуры увеличивает кинетическую энергию вдвое, в то время как количество молекул с энергией выше 20000 кал. увеличивается более чем в 100 раз. Так что часть молекул с особо высокой энергией будет с повышением температуры весьма быстро расти.

Согласно кинетической теории газов число ударов молекул в секунду будет

$$z = \sqrt{2} \pi z^2 \bar{u} n^2,$$

где σ —радиус молекулы ($\sim 10^{-8}$ см.), \bar{u} —средняя скорость, и $n = N/1000$, т.-е. число Авогадро для см.³.

Пусть число молекул с энергией выше E_1 будет:

$$\frac{N_1}{N} = e^{-E_1/RT} \quad \text{и выше } E_2 \text{ будет } \frac{N_2}{N} = e^{-E_2/RT}.$$

Вероятность того, что они столкнутся, будет:

$$e^{-E_1/RT} \cdot e^{-E_2/RT} = e^{-(E_1+E_2)/RT} = e^{-E/RT}.$$

Всего ударов в системе z . Тогда ударов между активированными будет

$$z \cdot e^{-E/RT} = \sqrt{2} \pi z^2 \bar{u} n^2 \cdot e^{-E/RT}.$$

Скорость реакции пропорциональна числу ударов. Тогда считая приближенно $u = \text{const.}$, получим:

$$k = C e^{-E/RT}.$$

Логарифмируя, имеем

$$\ln k = \ln C - \frac{E}{RT}.$$

И дифференцируя:

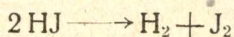
$$d \ln k = -\frac{E}{R} d \frac{1}{T} = \frac{E}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Т.-е.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Сравнивая с уравнением Аррениуса (стр. 603) видим, что A есть ничто иное как E —т.-е. энергия активации.

Т. о. к можем получить двумя путями: из температурного коэффициента реакции, т.-е. из уравнения Аррениуса и из кинетической теории газов. Напр. для



из уравнения Аррениуса имеем $k = 3,52 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моли}}{\text{литр. сек.}}$ при 556° и $E = 44000$ кал.

По кинетической теории, считая $\bar{u} = 3,3 \cdot 10^4$ см/сек.; $\sigma = 2 \cdot 10^{-8}$ и $n = 6,1 \cdot 10^{20}$ получим

$$N = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot (2 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 3,3 \cdot 10^4 \cdot (6,1 \cdot 10^{20})^2 \cdot e^{-\frac{44000}{2,566}} = 2,13 \cdot 10^{14} \text{ в см.}^3 \text{ и}$$

$2,13 \cdot 10^{17}$ в литре. Число молей $= \frac{2,13 \cdot 10^{17}}{6,1 \cdot 10^{23}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$, т.-е. довольно близко к Аррениусовскому.

§ 303. Активация излучением.

Согласно теории излучения, причиной реакции является излучение специфической частоты, характерной для реагирующего вещества. Для активации одной молекулы требуется одна кванта энергии с характеристической частотой ν . На один моль тогда понадобится

$$E = N h \nu, \text{ где } h \text{ — постоянная Планка.}$$

Зная E из уравнения Аррениуса, можно вычислить ν и, следовательно λ . Последняя обычно лежит в инфракрасной части спектра. Если это так, то реагирующее вещество должно поглощать в данной области спектра, и кроме того при освещении данным светом реакция должна идти скорее, или вообще освещение должно как-либо заметно влиять на реакцию.

Тейлор (Taylor. 1922) доказал первое условие на реакции с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr}$ в различных растворителях.

Т а б л и ц а 174.

Абсорбция света бромистым триэтилсульфонием.

Растворитель	λ набл.	λ выч.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,05 μ	1,00 μ
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	0,90	0,91
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,89	0,84
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,83	0,85
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0,80	0,78
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	0,93	0,97
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,30	0,96
CHCl_3	1,00	0,85

Достаточно солидных экспериментов для доказательства второго условия покада нет, частью благодаря трудностям работы в инфракрасной области.

Наиболее реальным достижением в данном вопросе является эмпирическая формула Дбшмена (Dushman. 1921)

$$k = \nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

где k в показателе есть Больцмановская постоянная. Формула весьма хорошо согласуется с целым рядом экспериментов. Вообще же видимо играют роль и удар, и излучение.

Катализ.

§ 304. Основная терминология.

Если мы к системе, в которой идет реакция, сделаем какую-либо прибавку, то она, вообще говоря, повлияет на скорость реакции в ту или иную сторону. Если эта прибавка будет веществом не участвующим в равновесии, если его будет очень мало сравнительно со всей массой системы, если его влияние будет весьма заметным и если, кроме того, это вещество не изменится к концу реакции, то мы его называем катализатором, и самый факт влияния—катализом.

Катализатор может находиться в одной фазе с системой, т.-е. растворяться в ней—это гомогенный катализ. Если катализатор находится в другой фазе и в системе нерастворим, говорят о гетерогенном катализе.

Катализатор может быть внесен в систему извне или же образоваться в ней в результате течения реакции. В последнем случае имеет место—автокатализ.

§ 305. Положительный катализ.

Катализатор может ускорять реакцию—это положительный катализ, или же замедлять ее—это отрицательный катализ.

Во всей массе известных нам веществ можно наметить такие, которые обладают интенсивными положительными каталитическими свойствами. К числу их относятся:

1. Вода и ее ионы H^+ и OH^- . Каталитическое действие ионов воды настолько универсально и всеобъемлюще, что без присутствия влаги не идет видимо никакая реакция. Так, сухой этилен не реагирует с бромом, сухой водород не реагирует с сухим кислородом даже при 1000°C , H_2 с Cl_2 не реагируют на свету, NH_3 не реагирует с HCl и т. д. Целым рядом экспериментов выяснено, что каталитическим действием обладают негидратированные H^+ и OH^- , ибо, напр., нейтральные соли повышают активность H^+ , отнимая у них видимо гидратационную воду.

2. Металлы VIII-ой группы и их соединения. Особенно важны их окислы. Наиболее сильное каталитическое действие у Pt и Ni.

3. Коллоидные металлы.

4. Пористые материалы: уголь, глина, неглазурованный фарфор, пемза, асбест. Эти катализаторы действуют, вероятно, в силу своей высокой адсорбционной способности.

5. Ртуть, ванадий и медь.

В качестве каталитических агентов весьма часто применяются смеси различных веществ, что впервые было предложено акад. В. Н. Ипатьевым, при чем:

1. Если к катализатору прибавлено весьма мало вещества самого по себе не катализирующего, но усиливающего действие катализатора, то такая прибавка называется промотором.

2. Если имеется смесь разных катализаторов, при чем ее действие выше, чем сумма действий ингредиентов, то это—коактивация, или же смешанный катализ. Напр., $60\% \text{MnO}_2 + 40\% \text{CuO}$ (гоп-калит) для $\text{CO} + \text{O}_2$; $\text{CuO} + \text{Fe}$ для гидрогенизации; $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ для терпенов и проч.

3. Если прибавлено много инертного или вероятно инертного материала, как напр. пемза, MgO и др., то это катализ с подкладкой или с основой.

4. Иногда во избежание слипания частиц коллоидного катализатора к системе прибавляют коллоидную защиту из лиофильного коллоида. Это называется защищенным катализом.

Особым случаем катализа являются так называемые сопряженные реакции.

Железный купорос при обычных условиях не окисляется перекисью водорода. Однако, если прибавить в систему HJ , то перекись водорода начинает окислять как HJ , так и FeSO_4 .

Прибавляемое вещество называется акцептором, окислитель—актором и окисляемое—индуктором.

Таблица 175.

Примеры сопряженных реакций.

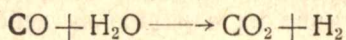
Индуктор	Актор	Акцептор
SO_2	HBrO_3	As_2O_3
Na_2SO_3	O_2	Na_2HAsO_3
H_2CrO_4	As_2O_3	HBrO
FeSO_4	H_2O_2	HJ
As_2O_3	KMnO_4	MnSO_4

Так что здесь, в противоположность обычному катализу, к концу реакции все вещества оказываются измененными.

Такое сопряжение реакций объясняется образованием промежуточных продуктов из актора и индуктора, легко вступающих в реакцию с акцептором, сдвигающим т. о. равновесие (Н. А. Шилов. 1905).

§ 306. Промотеры.

Промотеры обычно весьма резко отличаются от катализаторов валентностью, основностью, активностью и проч. Так, напр., для реакции



применяется такая смесь: $194 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 5 (\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7 + 1 \text{ Th}(\text{NO}_3)_3$. Ауэровский колпачек дает максимум света при 0.9% Се. Та же смесь обладает максимальным каталитическим эффектом при процессах окисления. 0.5% прибавка Се повышает активность Ni-катализатора в 10 раз. Для реакции окисления NH_3 в присутствии железа промотерами являются Bi, W, Cu. Окисление окиси углерода кислородом катализируется Fe_2O_3 , и промотируется $2.5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ CeO}$.

Стекло промотирует катализ солей тяжелых металлов на H_2O_2 ускоряя реакцию более чем в 10 раз.

Всякий катализ водородным ионом промотируется нейтральными солями данной кислоты. Напр., инверсия сахара, омыление эстеров, лактонизация оксикислот, кето-эноль-тавтомерия и др. Сами нейтральные соли не оказывают никакого влияния.

В настоящее время можно наметить следующие предварительные объяснения промотерного действия:

1. Промотер разрушает промежуточное соединение вещества катализатором.
2. Промотер дает промежуточное соединение, а катализатор его разрушает.
3. Промотер создает высокую концентрацию, адсорбируя одно из веществ.
4. Промотер дает поверхность, на которой идет реакция, ибо реакции вообще идут охотнее на поверхности раздела и др.

§ 307. Катализ с подкладкой.

Подкладка применяется в катализе по целому ряду причин: ради экономии дорогого каталитического материала, во избежание образования каналов в порошкообразном катализаторе, во избежание местного перегрева при экзотермической реакции и проч.

Подкладка вообще должна быть инертна по отношению к катализатору и не должна отрицательно катализировать реакцию.

В качестве подкладки применяют асбест, MgSO_4 , гранулированные металлы, угли, кизельгур, BaSO_4 , пемзу, стеклянный порошок или вату и вообще всякие силикаты, фарфор, безводные соли и окислы, дегидратированные гели SiO_2 и Al_2O_3 и проч.

Основа иногда предохраняет от ядов тем лучше, чем она сильнее их адсорбирует.

Возможно, что она помогает реакции, адсорбируя один из ингредиентов.

§ 308. Каталитические яды.

Ядом называется постороннее вещество, присутствующее в весьма малом количестве и понижающее силу катализатора. Термин „яд“ применяется в силу того, что влияние этих веществ на катализ во многих случаях аналогично их влиянию на действие энзимов.

Таблица 176.

Яды каталитические и энзимные.

Яд	Pt	Гемаза
H ₂ S	1/300000 м.	I/1000000 м.
HCN	20000000	1000000
HgCl ₂	2000000	2000000
HgBr ₂	—	300000
Hg(CN) ₂	200000	300000
KJ ₃	5000000	50000
NH ₂ OH.HCl	25000	80000
C ₆ H ₅ NH.NH ₂	—	20000
C ₆ H ₅ NH ₂	5000	400
As ₂ O ₃	50	неядовит
CO	весьма	"
HCl	3000	100000
NH ₄ Cl	200	1000
HNO ₃	не ядовит	250000
H ₂ SO ₄	"	50000
KNO ₃	"	40000
KClO ₃	малоядовит	40000

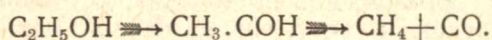
Во втором столбце приведены концентрации необходимые для понижения активности коллоидальной платины вдвое, в третьем—активности энзима гемазы на ту же величину. Параллелизм обоих влияний несомненен.

Яды бывают перманентные и временные. Перманентный яд отлагается на катализаторе так, что для его реактивации необходима глубокая переработка. Так, напр., кремневые соединения при синтезе NH₃ окисляются в SiO₂, откладывающийся на контактной платине. Соединения серы превращают железные и никелевые катализаторы в малоактивные сульфиды и проч.

Временный яд задерживает катализ, не портя самого катализатора, так что если он перестает поступать в систему, то все идет нормально. Таким ядом, напр., является водяной пар при синтезе NH₃ железным катализатором—чем лучше высушиваются N₂ и H₂, тем скорее идет реакция. Временный яд видимо портит только поверхность катализатора.

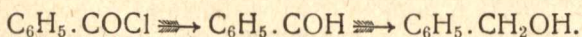
Отравление катализатора можно иногда использовать для выделения той или иной стадии изданной реакции. Если катализатор неоднороден, то сначала будут отравляться наиболее активные ингредиенты поверхности, так что реакция, требующая большой силы, не будет идти. Это дает возможность выделить нужный процесс с меньшим каталитическим действием.

Так, ацетофенон восстанавливается водородом с чистой Pt-чернью. Прибавление малого количества CS₂ прекращает эту реакцию, но не останавливает восстановление циклогексена. При окислении спирта в альдегид в присутствии Cu имеют место следующие процессы



Вторая нежелательная реакция отравляется примесью паров воды к спирту, отчего выходы альдегида резко повышаются. То же явление имеет место и при получении этилена из спирта.

При восстановлении водородом хлористого бензоила в альдегид получается также и бензиловый спирт:



Реакция ведется в бензоле с платиновым катализатором, при чем высокие выходы альдегида получаются лишь с нечистым бензолом. Очевидно, вторая реакция отравляется сернистыми примесями бензола.

Такие примеси называют иногда защитными ядами. Среди них в органической химии известны хиолин, тиохинантрен, ксантон, диметиланилин, пары воды и др.

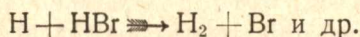
Повышение температуры ослабляет отравление, видимо в силу понижения адсорбции.

§ 309. Отрицательный катализ.

Отрицательный катализатор может или совершенно остановить реакцию, или же замедлить ее в той или иной степени. В последнем случае говорят о тормозящем катализе. Отрицательными катализаторами бывают обычно вещества легко окисляемые и дающие весьма охотно различные молекулярные соединения. Механизм их действия сводится к понижению концентрации положительного катализатора или же ингредиента в силу ассоциации с ним и к ответвлению главной реакции.

Понижение концентрации положительного катализатора отрицательным наблюдается в целом ряде случаев. Так, напр., эстерификация, омыление, разложение диазоэстеров в спирте катализируются положительно H^+ -ионом. Вода является здесь отрицательным катализатором в силу разбавления системы. Разложение щавелевой кислоты серной положительно катализируется SO_3 , отрицательно—водой в силу той же причины: 0,05% H_2O замедляют реакцию в 6 раз, 0,1%—в 19.

Если ион активен, а молекула нет, то прибавка, понижающая диссоциацию, вызовет торможение. Так, HBr задерживает гидролиз бромянтарной кислоты, HNO_3 —реакцию бромзамещенных кислот с AgNO_3 , HBr и Hj задерживают реакцию между H_2 и Br_2 тем, что отнимают H нужный для (см. стр. 592)



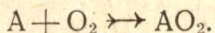
Так называемый период индукции фотореакций объясняется постепенным уничтожением отрицательного катализатора, напр., нитросоединений для $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, растворенного кислорода и др.

Иногда отношения здесь бывают весьма сложные и своеобразные. Так, напр., кислород задерживает реакцию $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ в силу того, что Cl_2 является положительным катализатором для реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и посему водорода для самого хлора не хватает.

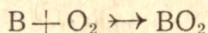
Отрицательный катализ имеет весьма широкое приложение в технике, главным образом, для повышения устойчивости различных веществ по отношению к свету, влаге, воздуху и т. д. Так, разложе-

ние H_2O_2 светом и теплом задерживается весьма многими веществами и особенно ацетанилидом. Одна молекула гидрохинона предохраняет около 40000 молекул акролеина и других альдегидов от автоконденсации и от побочных реакций разложения. Целый ряд технических материалов как напр., шелк, синтетический каучук, краски и проч. предохраняются от света, тепла и атмосферных влияний тиомочевинной, гидрохиноном и др. Бездымные пороха предохраняются от разложения дифенилмочевинной, диметиланилином и др. Горение газообразных углеводородов в цилиндрах моторов замедляется иодом, аминами, тетраэтил-свинцом и проч., что имеет большое техническое значение, ибо позволяет сжать газовую смесь сильнее и лучше использовать работу.

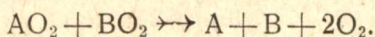
Все отрицательные катализаторы—легко окисляемые вещества. Возможно, что они препятствуют окислению по следующей схеме. Если окисляется вещество А, то



Окисляется также и отрицательный катализатор В:



и реагируя за сим с первым продуктом, дает:



Размерность и единицы величин, применяемых в физико-химии.

Величина.	Размерность.	Единицы.
Масса	m^1	гр.
Длина	l^1	см.
Время	t^1	сек.
Площадь	l^2	см. ²
Объем	l^3	см. ³
Скорость	$l^1 t^{-1}$	см./сек.
Ускорение	$l^1 t^{-2}$	см./сек. ²
Сила	$m^1 l^1 t^{-2}$	дин = гр. см./сек. ²
Плотность	$m^1 l^{-3}$	гр./см. ³
Удельный объем	$m^{-1} l^3$	см. ³ /гр.
Давление	$m^1 l^{-1} t^{-2}$	дин/см. ²
Энергия	$m^1 l^2 t^{-2}$	эрг = дин см.
Пов. натяжение	$m^1 t^{-2}$	эрг/см. ² = дин/см.
Концентрация	$m^1 l^{-3}$	гр./см. ³ ; моль/см. ³
Разведение	$m^{-1} l^3$	см. ³ /гр. см. ³ /моль.
Вязкость	$m^1 l^{-1} t^{-1}$	гр./см. сек.
Скорость реакции	$m^1 l^{-3} t^{-1}$	гр./см. ³ сек.
Адсорбция	$m^1 l^{-2}$	гр./см. ²
Температура	T^1	град.
Теплоемкость	$m^1 l^2 t^{-2} T^{-1}$	кал./град.
Молекулярная теплоемкость	$l^2 t^{-2} T^{-1}$	кал./гр. град., кал./моль. град.
Энтропия	$m^1 l^2 t^{-2} T^{-1}$	кал./град.
Термодинамические функции F, Ψ, H и др.	$l^2 t^{-2}$	эрг./моль; кал./моль
Количество электричества	$m^{1/2} l^{3/2} t^{-1}$	кулон
Сила тока	$m^{1/2} l^{3/2} t^{-2}$	ампер
Плотность тока	$m^{1/2} l^{-1/2} t^{-2}$	амп./см. ²
ЭДС	$m^{1/2} l^{1/2} t^{-1}$	вольт
Градиент потенциала	$m^{1/2} l^{-1/2} t^{-1}$	вольт/см.
Сопrotивление	$l^{-1} t^1$	ом
Удельное сопротивление	t^1	ом. см. ² /см.
Электропроводность	$l^1 t^{-1}$	обр. ом.
Удельная электропроводность	t^{-1}	обр. ом. см./см.
Эквивалентная электропровод- ность	$m^{-1} l^3 t^{-1}$	обр. ом. $\frac{\text{см.}}{\text{см.}^2} / \frac{\text{экр.}}{\text{см.}^3}$
Подвижность иона	$m^{-1/2} l^{3/2}$	$\frac{\text{см.}}{\text{сек.}} / \frac{\text{вольт}}{\text{см.}}$

Точные значения констант, применяемых в физико-химии.

Ускорение силы тяжести g.

	см. сек. ⁻²		см. сек. ⁻²
Ташкент	980,082	Саратов	981,178
Тифлис	980,178	Москва	981,564
Владивосток	980,486	Казань	981,572
Одесса	980,762	Свердловск	981,633
Ростов	980,846	Пермь	981,749
Киев	981,074	Ленинград	981,929
Иркутск	981,096	Нормальное	980,665

1 атмосфера = $1,01325_3 \cdot 10^6$ дин. см.⁻²

1 литро-атмосфера = $1,01328_0 \cdot 10^9$ эрг.

Максимальная плотность воды при 1 атм. = $0,999973$ гр. см.⁻³.

Нормальный удельный вес ртути = $13,5955$.

Абсолютная температура плавления льда = $273,2_0^\circ$.

Объем моля идеального газа при Ntp = $22,414_5$ л.

Газовая постоянная R на моль = $0,8204_5 \cdot 10^2$ см.³ - атм. град.⁻¹.

= $0,8313_2 \cdot 10^8$ эрг. град.⁻¹.

= $0,8309_0 \cdot 10^1$ джауль град.⁻¹.

= $1,985_8$ кал. град.⁻¹.

Эквиваленты энергии 15° -калории = $4,184_2$ джауля = $4,186_3 \cdot 10^7$ эрг.
= $4,268_8 \cdot 10^{-1}$ клгрмм.

Электрохимический эквивалент Ag = $1,11800 \cdot 10^{-3}$ гр. кул.⁻¹.

Константа Фарадея на эквивалент = $0,9649_4 \cdot 10^5$ кул.

Число Лошмидта = $6,06_1 \cdot 10^{23}$.

Постоянная Больцмана k = $1,372 \cdot 10^{-16}$ эрг. град.⁻¹.

Элементарный заряд e = $1,592 \cdot 10^{-19}$ кул.

Масса электрона = $9,02 \cdot 10^{-28}$ гр.

Скорость света в вакууме = $2,998_5 \cdot 10^{10}$ см. сек.⁻¹.

Константа Ридберга = $109737,1$ см.⁻¹.

Константа Стефана-Больцмана = $1,37_4 \cdot 10^{-12}$ кал. см.⁻² сек.⁻¹ град.⁻⁴.

Константа Вина = $0,288$ см. град.

Элементарный квант действия h = $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.

Квантовая константа частот $\beta = h/k = 4,77_5 \cdot 10^{-11}$ сек. град.

Фактор пропорциональности формулы Планка $c_1 = 5,88_9 \cdot 10^{-6}$ эрг.
см.² сек.⁻¹.

Указатель формул.

Термодинамика.

	Стр.
1. $C = C_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$	3
2. $pv = RT$	5
3. $pv = \frac{1}{3}Nmu^2$	6
4. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$	8
5. $Q = U + A$	29
6. $dA = pdv$	—
7. $U = f(T)$	30
8. $dQ = C_vdT + pdv$	31
9. $C_p - C_v = R.$	—
10. $A = Q = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	35
11. $T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1} = \text{const.}$	30
12. $p_1 v_1^{\gamma} = p_2 v_2^{\gamma} = \text{const.}$	—
13. $T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma} = \text{const.}$	—
14. $A = -C_v(T_2 - T_1)$	39
15. $A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}}\right)$	—
16. $A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{p_1^{(\gamma-1)/\gamma}}{p_2^{(\gamma-1)/\gamma}}\right)$	40
17. $C_p/C_v = 1.66$	—
18. $Q = C_v(T_2 - T_1)$	42
19. $Q = \frac{C_v T_1}{p_1} (p_2 - p_1)$	—
20. $Q = C_p(T_2 - T_1)$	43
21. $A = p(v_2 - v_1)$	—
22. $A = R(T_2 - T_1)$	—
23. $k = \frac{24.2}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right)$	47

24. $\frac{dQ}{dT} = -\Sigma C$ 51
25. $Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$ 52

Второй закон.

26. $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 79
27. $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$ 83
28. $\frac{dQ}{T} \leq 0$ 84
29. $A = Q_1 - Q_2 - T_3 \Delta S$ 86
30. $S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$ 87
31. $S = C_v \ln T + R \ln v + S'$ —
32. $S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$ —
33. $S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$ 88
34. $S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2 v_2^\gamma}{p_1 v_1^\gamma}$ —
35. $W = W_1 \cdot W_2$ 92
36. $S = k \ln W$ 93
37. $W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! N_3! \dots}$ 96
38. $F = U - TS$ 99
39. $\Psi = U - TS + pv$ 99
40. $F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v$ 101
41. $W_n = \alpha \cdot e^{-\beta \varepsilon_n}$ 104
42. $k = \frac{R}{N}$ 109

Правило фаз.

43. $\Psi_1 = \Psi_2$ 113
44. $f = 2 - P + n$ 114

Системы из одного компонента.

45. $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$ 117
46. $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$ —

	Стр.
47. $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	118
48. $\frac{m_1}{m_2} = \frac{fa_1}{fb_1}$	134

Системы из двух компонентов.

49. $\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{n}{N + n}$	146, 159
50. $\pi = RTc$	152
51. $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Mh}{RT}$	157
52. $\frac{p_1 - p_2}{p_1} = \frac{\pi M}{DRT}$	159
53. $\pi = \frac{LD}{MT} \Delta T$; $\pi = 59 \cdot 2 \Delta T$; $\pi = 12 \cdot 07 \Delta T$	160
54. $m = E \cdot \frac{g}{\Delta T}$	161
55. $\pi(v - b) = RT$	167
56. $\Delta T = \frac{MRT^2c}{LD(1 - bc)}$	168
57. $dM = -D \frac{dc}{dx} dq \cdot dt$	170
58. $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	171
59. $\frac{M_u - M_0}{M_u + M_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\pi^2 Dt/x^2} + \frac{1}{9} e^{-9\pi^2 Dt/x^2} + \frac{1}{25} e^{-25\pi^2 Dt/x^2} + \dots \right)$	—
60. $\frac{1}{D} = \frac{1}{2RT} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V} \right)$	173
61. $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi r \eta}$	174
62. $D\eta \sqrt{Mv} = \text{const.}$	175
63. $\frac{C_{a1}}{C_{b1}} = \frac{C_{a2}}{C_{b2}} = \text{const.}$	175
64. $\frac{C_{a1}}{C_{b1}^n} = \frac{C_{a2}}{C_{b2}^n} = \text{const.}$	158
65. $C_a = \text{кр.}$	179

Термодинамика химического равновесия.

66. $\frac{C_c \cdot C_d}{C_a \cdot C_b} = K_c$	271
67. $K_p = K_c(RT)^y$	273

	Срп.
68. $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^v} = K_c$	273
69. $\frac{(1-x)^2 P}{4x} = K_p$	274
70. $\frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b} = K_p$	292
71. $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$	294
72. $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$	295
73. $A = RT \ln K_c - RT \Sigma \ln C$	300
74. $A = Q + T \frac{dA}{dT}$	301
75. $A = Q_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots + C' RT$	302
76. $\lim_{dT(T=0)} \frac{dA}{dT} = \lim_{dT(T=0)} \frac{dQ}{dT}$	305
77. $A = Q_0 - \beta T^2$	306
78. $\lim_{dT(T=0)} \Delta S = 0$	308
79. $S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$	309
80. $C' = \Sigma i$	316
81. $L = (L_0 + 3.5T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{p_k} \right)$	—
82. $p(v_2 - v_1) = RT \left(1 - \frac{p}{p_k} \right)$	317
83. $\lg p = -\frac{L_0}{4.573T} + 1.75 \lg T - \frac{\varepsilon}{4.573} T + C_0$	—
84. $C_0 = 0.14 \frac{L}{T}$	318
85. $C_0 = 1.7 \lg p_k$	—
86. $C_p = 3.5 + 1.5n + \alpha T$	319
87. $Q_p = Q_0 - 3.5 \nu T - \frac{\Sigma \alpha T^2}{2}$	320
88. $\lg K_p = \frac{Q_0}{2.3RT} + \frac{3.5 \nu \lg T}{R} + \frac{\Sigma \alpha T}{4.6R} + \Sigma C_0$	321
89. $\lg K_p = \frac{Q_{T_1}}{2.3RT} + \frac{3.5 \nu}{R} \left(\frac{T_1}{2.3T} + \lg T \right) + \frac{\Sigma \alpha}{4.6R} \left(T + \frac{T_1^2}{T} \right) + \Sigma C_0$	—
90. $\lg K_p = \frac{Q}{4.573T} + 1.75 \nu \lg T + 3 \nu$	322

Жидкости.

Стр.

91. $p_k = \frac{a}{27b^2}$; $v_k = 3b$; $T_k = \frac{8a}{27Rb}$ 328
92. $\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta$ 330
93. $\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v + c)^2}\right)(v - b) = RT$ 331
94. $\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$ —
95. $pv = RTe^{-D/RT}$ —
96. $pv = RT + \frac{A_T}{v} + \frac{B_T}{v^2} + \frac{C_T}{v^4} + \frac{D_T}{v^6} + \frac{E_T}{v^8}$ 332
97. $\left(p + \frac{a}{Tv(v - b_{p,T})} - \frac{c}{T^{4/3}v^3}\right)(v - b_{p,T}) = RT$ —
98. $\frac{T_s}{T_k} = \text{const}$ 333
99. $\frac{RT_k}{v_k p_k} = \frac{8}{3}$ 335
100. $K = \frac{3p_k}{\varphi^2}$ 336
101. $\frac{L}{T} = \text{const.}$ 337
102. $\frac{L}{T} = 9.5 \lg T - 0.007T$ 338
103. $\frac{L}{T} = R \ln 82.07T$ 339
104. $\gamma = \frac{rdh}{2}$ 341
105. $\gamma = \frac{P}{2\pi r}$ —
106. $\frac{Ma^2}{T} = K = 1.16$ 345
107. $\frac{Ma^2}{T} = 0.435 \lg T$ —
108. $\gamma v^{2/3} = \kappa(T_k - T - 6)$ 346
109. $P = \eta \frac{u}{x} S$ 347
110. $\frac{\eta}{\eta_w} = \frac{\rho t}{\rho_w t_w}$ —

	Стр.
111. $u = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho - \delta)}{\eta}$	348
112. $x = \left(\frac{2 \cdot 12}{k} \right)^{3/2}$	353
113. $P = (P_b - P_a) x_b + P_a$	360
114. $(1 - x_b) \frac{d \ln p_a}{d x_b} + x_b \frac{d \ln p_b}{d x_b} = 0$	362
115. $\frac{p_b}{p_a} > \frac{x_b}{1 - x_b}$	363

Основы дисперсоидологии.

116. $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2 \gamma M}{RT \rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$	376
117. $\Delta = \frac{\gamma_M - \gamma_L}{\gamma_M} = B \ln \left(\frac{c}{C} + 1 \right)$	378
118. $\alpha = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_V$	382
119. $\alpha = \alpha p^{1/n}$	383
120. $x = \frac{abp}{1 + bp}$	385
121. $\alpha = \alpha c^{1/n}$	386
122. $\left(\frac{a-x}{v} \right) S = K e^{\frac{A(s-x)}{s}} x$	387

Электрохимия.

123. $\frac{n}{1-n} = \frac{l_a}{l_k}$	406
124. $n + xc = n_o$	410
125. $z = \frac{L}{W \cdot q}$	414
126. $\Delta = \frac{x}{\eta}$	415
127. $\Delta_{\infty} = l_k + l_a$	424
128. $\Delta = \alpha (l_k + l_a)$	426
129. $i = 1 + \alpha (k - 1)$	427
130. $U = \frac{l_k}{96500}; V = \frac{l_a}{96500}$	429

Ионное равновесие.

	Стр.
131. $K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda) \nu}$	433
132. $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \sqrt{\nu}} = \text{const.}$	438
133. $\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \nu} = \text{const.}$	—
134. $\frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = K + D(C\alpha)^m$	439
135. $C_H = K \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$	441
136. $x = x_1 \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} + x_2 \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$	443
137. $\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_2}{C_1}$	446
138. $\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	—
139. $\alpha_1 = \frac{K_1}{C_2}$	447
140. $\frac{\beta_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2 C_2}{K_1 C_1}}$	—
141. $h = \sqrt{\frac{K_w \cdot \nu}{K_s}}$	453
142. $\frac{h^2}{(1 - h)^2} = \frac{K_w}{K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{КОН}}}$	455
143. $C_2 = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + \frac{C_1^2 \alpha_1^2}{\alpha_2^2}}$	457

Потенциалы.

144. $E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} C_1$	466
145. $E_1 = E_0 + \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_H^2}{C_{H_2}}$	477
146. $E = \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} 0,0002 \text{Tlg} \frac{C_1}{C_2}$	481
147. $E = \frac{0,0002}{n} \text{Tlg} \frac{C_1}{C_2}$	—
148. $E = \frac{Q}{Fn} + T \frac{dE}{dT}$	484

149. $E = E_0 + 0,0002 T \lg \frac{C_{Fe}^{\dots}}{C_{Fe}^{\dots}}$	488
150. $E = E_0 + \frac{0,0002}{n} T \lg \frac{C_{CrO_4^{2-}} \cdot C_{H^+}^8}{C_{Cr}^{\dots}}$	489
151. $E = \pm E_0 + \frac{0,0002}{n} T \lg \frac{\text{правые } C}{\text{левые } C}$	490
152. $\lg K = \frac{(E_y - E_x) n}{0,0002 T}$	493
153. $E_u = \frac{a_1 E_y + b_1 E_x}{a_1 + b_1}$	495
154. $\Delta = 1,117 \frac{D}{a} \cdot \frac{C_1}{\delta}$	510

Неводные растворы.

155. $\Lambda_{\infty} = \Lambda_v + \frac{a}{v^{0.33}}$	524
156. $d_v \cdot \varepsilon \cdot \eta_{\infty} \cdot v^{0.45} = \text{const.} = \sim 51 \cdot 4$	525
157. $\varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{const.}$	—
158. $K = (0,0054 \cdot \varepsilon)^3$	527
159. $(1 - \alpha) \varepsilon \sqrt[3]{v} = \sim 41 \cdot 5$	—
160. $K = \varepsilon^2 \cdot C^{1/3} \cdot 0,000086$	529
161. $\Lambda_{\infty} \cdot C = \text{const.}$	—
162. $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{const.}$	530
163. $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \cdot \sqrt{M} = \text{const.} = 11 \cdot 1$	532

Парциальные молярные величины.

164. $G = \bar{G}_a n_a + \bar{G}_b n_b + \dots$	541
165. $n_a d\bar{G}_a + n_b d\bar{G}_b + \dots = 0$	542

Фугетивность.

166. $F_1 - F_2 = RT \ln \frac{f_1}{f_2}$	543
167. $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}$	544
168. $\lg f = \lg p - \frac{A}{2 \cdot 3 RT}$	545
169. $\ln f = \ln \frac{RT}{v - b} + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RTv}$	546
170. $\frac{f}{p} = \frac{p}{p_i}$	548

АКТИВНОСТЬ.

Стр.

171. $F - F^\circ = RT \ln a$ 550
172. $\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}$ 551
173. $\frac{d \ln a}{dT} = - \frac{\bar{L}}{RT^2}$ —
174. $a_1 = \frac{p_1}{p_1^\circ}$ 553
175. $\frac{a_2}{f_2} = \frac{m^*}{p_2^*}$ —
176. $\frac{a_1}{a_2} = \frac{m^*}{N_2^*}$ 554
177. $\lg \frac{a_2}{N_2} = \left(\frac{E_n}{0.0002 T} - \lg N_2 \right) + \lg a_2$ 555
178. $\lg \frac{a_1}{N_1} = - \int_0^{N_1} \frac{N_2}{N_1} d \lg \frac{a_2}{N_2}$ 557
179. $\ln \frac{a_2}{m} = -h - \int_0^m \frac{h}{m} dm$ 559
180. $\ln \frac{a_2}{m} = -2h$ —
181. $d \ln a_1 = (-9.696 \cdot 10^{-3} - 1.03 \cdot 10^{-5} \vartheta) d\vartheta$ 560
182. $\ln \frac{a_2}{m} = - \int_0^m j d \ln m - j + 0.00057 \int_0^m \frac{\vartheta}{m} d\vartheta$ 561
183. $\ln \frac{a_2}{m} = -2j$ 562

АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

184. $\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \sqrt[{\nu}]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}}$ 564
185. $15.4 \gamma = \frac{V C_B}{C_w}$ 565
186. $0.1183 \lg \gamma = E^\circ - (E + 0.1183 \lg m)$ 566
187. $\lg \gamma = - \frac{\beta(\alpha + 1) m^\alpha}{2.3 \alpha}$ 569
188. $\lg \gamma = \alpha' m - \beta m^\alpha$ 571
189. $\lg \gamma = -0.42 m^{1/2} + \alpha m$ 572
190. $\lg \gamma = -0.351 w \sqrt{\nu m}$ —
191. $\lg \gamma = - \int_0^m j d \lg m - \frac{j}{2.3} + \frac{0.00025}{\nu} \int_0^m \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \dots$ 572

$$192. \lg \gamma = \lg \gamma' - \frac{55 \cdot 51}{\nu} \int_0^m \frac{1}{m} dx \dots \dots \dots 576$$

$$193. \mu = \frac{\nu_+ \cdot m_+ (\cdot)^2 + \nu_- \cdot m_- (\cdot)^2}{2} \dots \dots \dots 579$$

$$194. \lg \gamma = \frac{1}{m_{\pm} \cdot 70 \cdot 3} \dots \dots \dots 581$$

$$195. \lg \gamma = -\beta m^{\alpha} + \frac{h+j}{2} \cdot \frac{mi}{55 \cdot 5} \dots \dots \dots 586$$

$$196. \lg K_T = \frac{(F^{\circ} - \Delta H)}{1364} \dots \dots \dots 587$$

Кинетика.

$$197. \ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{1}{t} = k \dots \dots \dots 595$$

$$198. \frac{x}{a(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = k \dots \dots \dots 596$$

$$199. \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \dots \dots \dots -$$

$$200. \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \frac{1}{t} = k \dots \dots \dots 597$$

$$201. n = 1 + \frac{\lg t_1/t_2}{\lg a_2/a_1} \dots \dots \dots 599$$

$$202. k_1 + k_2 = \frac{1}{ct} \ln \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - \frac{1}{ct} \ln \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) \dots \dots \dots 600$$

$$203. \frac{1}{ct} \ln \frac{a}{a-x} = k_1 + k_2 \dots \dots \dots 601$$

$$204. \frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} (a-x)^{n-m} c^{n-m} \dots \dots \dots -$$

$$205. \frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{RT^2} \dots \dots \dots 603$$

$$206. k = x \cdot e^{-Q_B/RT - i_{H_2} - i_{j_2}} [(e^{-\beta_{v/T}} - 1) \frac{H_2 (e^{-\beta_{v/T}} - 1)]^2}{T^3} \dots \dots \dots -$$

$$207. \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \dots \dots \dots 608$$

$$208. k = \nu \cdot e^{-h\nu/kT} \dots \dots \dots 609$$

Указатель таблиц, помещенных в тексте.

Все цифровые данные в таблицах тщательно сверены с таблицами Ландольта и с оригиналами, так что они могут служить первоначальным справочником.

Размерность и единицы величин, применяемых в физико-химии. . .	616
Точные значения величин, применяемых в физико-химии.	617

Термодинамика.

№	Стр.
1. Молекулярные теплоемкости газов C_v	3
2. Отступления реальных газов от формулы Клапейрона	8
3. Отступления реальных газов от формулы Клапейрона при высоких давлениях	—
4. Формула Фан дер Ваальса для этилена	9
5. Константы уравнения Фан дер Ваальса	—
6. Стандартные температуры для калибрования термометров	16
7. Единицы энергии	28
8. Значения C_p/C_v	41
9. Эффект Джауля-Томсона для воздуха	47

Системы из одного компонента.

10. Зависимость температуры фазового превращения от давления	118
11. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для бензола	—
12. Интегрированное уравнение Клаузиуса-Клапейрона	—
13. Точки перехода полиморфных модификаций	138

Системы из двух компонентов.

14. Закон Рауля	146
15. Удельное понижение упругости пара при одинаковых молярных концентрациях раствора	147
16. Молекулярное понижение в эфире	—
17. Закон Бойля-Мариотта и осмотическое давление	152
18. Закон Гей-Люссака и осмотическое давление	—
19. Аналогия газового и осмотического давления	153
20. Эбульо- и криоскопические константы	161
21. Формула Фан дер Ваальса для концентрированных растворов	167
22. Понижение упругости пара камфоры	169

	Стр.
23. Коэффициенты диффузии электролитов	173
24. Коэффициенты диффузии сплавленных солей	—
25. Коэффициенты диффузии металлов	174
26. Распределение янтарной кислоты в эфире с водой	178
27. Распределение иода в бензоле	—
28. Распределение бензойной кислоты между бензолом и водой	179
29. Растворение водорода в палладие	—

Термодинамика химического равновесия.

30. Закон действующих масс для SO_3	293
31. Зависимость константы равновесия от температуры для SO_3	294
32. Зависимость константы равновесия от температуры для NO	295
33. Зависимость константы равновесия от температуры для эсте- рификации	—
34. Тепловой эффект по интегрированному уравнению изохоры	296
35. Исследованные конденсированные системы	307
36. Работа перехода серы ромбической в серу моноклиническую	—
37. Температурный коэффициент теплового эффекта по Кирх- гоффу	—
38. Зависимость упругости пара кислорода от температуры	318
39. Условные химические константы	—
40. Вычисление константы равновесия по полной приближенной формуле Нернста	321

Жидкости.

41. Приведенные объемы	330
42. Приведенные параметры для этилена и эфира	332
43. Постоянство отношения теплоты парообразования к критиче- ской температуре	333
44. Критические коэффициенты	335
45. Внутреннее давление	337
46. Константа Траутона по Вальдену	338
47. Константа Траутона по Нернсту	—

Поверхностное натяжение.

48. Капиллярная константа и коэффициент поверхностного натя- жения	343
49. Коэффициент поверхностного натяжения у металлов	—
50. Коэффициент поверхностного натяжения у сплавленных солей	—
51. Коэффициент поверхностного натяжения у органических жид- костей	344
52. Коэффициент поверхностного натяжения сжиженных газов	—
53. Константа Кистяковского для неассоциированных жидкостей	345
54. Зависимость γ от температуры по Ремзею и Шильдсу	346
55. Константа Эйтфёса для неассоциированных жидкостей	—
56. Вязкость воды	347
57. Коэффициент Кауффманна	348
58. Коэффициент Траутона для ассоциированных жидкостей	352

59. Вязкость ассоциированных жидкостей	352
60. Константа Кистяковского для ассоциированных жидкостей	353
61. Факторы ассоциации	354
62. Повышенная константа Эотфöса	—

Два жидких компонента.

63. Взаимная растворимость жидкостей	357
64. Температуры кипения жидких смесей	358
65. Ход суммарной кривой упругости пара	365
66. Ацеотропы трехкомпонентных систем	373

Основы дисперсоидологии.

67. Капиллярная активность по формуле Шишковского	378
68. Удельная капиллярная активность	—

Адсорбция.

69. Адсорбция аргона углем	383
70. Адсорбция азота на слюде	385
71. Изотерма адсорбции для растворов	386
72. Адсорбционный показатель $1/p$	—
73. Максимум адсорбции уксусной кислоты на уголь	387
74. Отрицательная адсорбция	388
75. Растворитель и адсорбция	390
76. Вытесняющая адсорбция глюкозы уретанами с угля	391

Электрохимия.

77. Числа переноса аниона	408
78. Удельная электропроводность растворов	414
79. Удельная электропроводность металлов	415
80. Эквивалентная электропроводность	416
81. Предельная электропроводность для KCl	417
82. Закон Кольрауша	424
83. Подвижности катионов	425
84. Подвижности анионов	—
85. Коэффициент диссоциации для KCl	426
86. Коэффициент диссоциации для CH_3COOH	—
87. Коэффициент диссоциации для NH_4OH	427
88. Коэффициент i	428
89. Абсолютные скорости ионов	429
90. Сопротивление среды	—

Ионное равновесие.

91. Константа диссоциации уксусной кислоты	433
92. Константа диссоциации аммиака	434
93. Константы электролитической диссоциации	—

94. Константы электролитической диссоциации жирных органических кислот	435
95. Константа электролитической диссоциации ароматических кислот	—
96. Константа диссоциации для NH_4Cl	438
97. Константы Рудольфи для NH_4Cl	—
98. Константы Фан'т Хоффа	439
99. Теплоты ионизации на моль	440
100. Константа диссоциации воды и температура	—
101. Рецепты буферных смесей	442
102. Изогидричные растворы	445
103. Гидролиз солей при 25°C	454
104. Влияние концентрации на гидролиз Na_2SiO_3 при 30°C	—
105. Гидролиз и температура	455
106. Произведение растворимости	456

Потенциалы.

107.	Ряд напряжения металлов	473
108.	Ряд напряжения металлоидов	478
109.	Окислительно-восстановительные нормальные потенциалы	489
110.	Нормальные потенциалы окислительных сред	490
111.	Нормальные потенциалы окислителей с инертными электродами	—
112.	Электрометрическое титрование	499
113.	„ „	—

Поляризация.

114. Напряжение разложения	508
115. Напряжение разложения нормальных растворов	—
116. Перенапряжение водорода	512
117. Потенциалы деполяризаторов по отношению к инертным электродам	514

Неводные растворы.

118.	Диэлектрическая постоянная неорганических растворителей	522
119.	Диэлектрическая постоянная органических растворителей	—
120.	Удельная электропроводность неорганических растворителей	523
121.	Удельная электропроводность органических растворителей	—
122.	Δ_{∞} по формуле $v^{0.45}$	524
123.	Величина d_f для неводных растворов	—
124.	Константа 51.4 по формуле Вальдена	525
125.	Константы $\epsilon \sqrt[3]{v}$ для разных α	526
126.	Постоянство $\epsilon \sqrt[3]{v}$ и $\frac{\sqrt[3]{VK}}{\epsilon}$ для $\alpha = 0.5$	—
127.	Экстраполяционная константа разведения	527

	Стр.
128. Константа Мак-Коя	527
129. Постоянство величины $\frac{\epsilon}{\sqrt[3]{K_1}}$	528
130. Соотношение между K и ϵ	529
131. Температурные коэффициенты для $N(C_2H_5)_4J$	530
132. Правило Вальдена для $N(C_2H_5)_4J$	532
133. Постоянство произведения $\Delta_\infty \cdot \eta_\infty \sqrt{M}$	533
134. Молекулярный вес ионной оболочки	—
135. Сольватация ионов	534
136. Сольволиз пикрата анилина	536
137. Диэлектрическая постоянная растворов $N(C_2H_5)_4Cl$ в $CHCl_3$	537

Активность.

138. Парциальные молярные теплоемкости раствора $NaCl$	541
139. Парциальные молярные теплоемкости раствора H_2SO_4	—
140. Фугетивность кислорода	548
141. Фугетивность CO_2	—
142. Преимущественные нормальные состояния	551
143. Активность ртути в амальгамах таллия	553
144. Активность таллия в амальгамах по ЭДС	555
145. Активность ртути в амальгамах таллия	557
146. Активность глицерина в водных растворах при $0^\circ C$	561
147. Коэффициент активности пикриновой кислоты при $18^\circ C$	565
148. Активность водной HCl при $25^\circ C$	566

Активность электролитов.

149. Коэффициент активности γ и степень диссоциации α	567
150. Коэффициенты активности разбавленных растворов для любой температуры	569
151. Коэффициенты активности HCl при $25^\circ C$ по формуле Харнеда	571
152. Константы уравнения Харнеда	572
153. Коэффициент активности для $NaCl$	573
154. Вспомогательная функция x для $NaCl$ от $25^\circ C$	575
155. Точные коэффициенты активности $NaCl$ при $25^\circ C$ по депрессии	576
156. Средние коэффициенты активности H_2SO_4	577
157. Коэффициент активности KCl по разным авторам	578
158. Коэффициенты активности HCl в смесях с хлоридами	—
159. Коэффициенты активности $TiCl$	581
160. Коэффициенты активности $Ba(JO_3)_2$	—
161. Растворимость $CaSO_4$ в присутствии других солей	582
162. Растворимость и коэффициент активности $La(JO_3)_3$ в $NaNO_3$	—
163. Относительные коэффициенты активности ионов	583
164. Гидратация электролитов по коэффициенту активности	586
165. Свободная энергия образования при $25^\circ C$ и теплосодержание неорганических веществ	588

166. Свободная энергия образования при 25°С и теплосодержание органических веществ 589
167. Свободная энергия электродных процессов —

Кинетика.

168. Распад тория х 595
169. Омыление уксусного эстера 596
170. Инверсия сахара 597
171. Разложение фосфористого водорода 598
172. Скорость реакции и температура 602
173. Скорость реакции разложения HJ по Траутцу 603
174. Абсорбция света бромистым триэтилсульфонием 609
175. Примеры сопряженных реакций 611
176. Яды каталитические и ферментные 613
-

Указатель авторов.

А.

Акерлеф 506.
Амага 332.
Антропов 269.
Аридт 420.
Аррениус 155, 443, 603.

Б.

Баргер 390
Баркли 154.
Бедгер 288.
Бек 350.
Бекман 14, 26.
Бенкрофт 236.
Бертело Д. 331.
Бертело М. 58, 72, 176.
Боденштейн 24, 122, 267, 293.
Больцман 92, 96, 102.
Брандт IV.
Брей 439.
Бриджмен 144.
Бродский А. И. 472.
Бронстед 268, 572, 593.
Бузфильд 349.
Бьеррум 584.

В.

Вальден 337, 341, 345, 347, 354, 525, 528,
529, 530, 532, 533.
Вартенберг 123.
Вегшейдер 601.
Вейссе 502.
Вестон 467.
Витковский 136.
Витстон 15, 58, 417.
Витторф В. В. IV.
Вооль 332.

Г.

Галь 124.
Гёрнси 289.
Гиббс 2, 99, 111, 215, 382.
Гибсон 422.
Гюнтельберг 503.

Д.

Дебай 572.
Джауль 28, 29, 44, 57, 399
Дитерици 331.
Добросердов Д. К. 523.
Долецалек 370.
Дошмен 609.
Друде 521.
Друкер 122, 183.
Дукельский М. П. IV.
Думанский А. В. VII, 349.
Дэниельс 63.
Дюма 285.
Дютуа 502.
Дюзм 99, 360.

Е.

Енеке 239, 253.

З.

Завидский 366.
Звинн 347.
Зегер 18.
Зеебек 17.
Зивертс 185.
Зозмен 290.
Зоренсен 468.

И.

Изгарышев Н. А. III, 517, 537.
Ипатьев В. Н. 611.

К.

Каблуков И. А. III.
Карно С. 2, 76.
Келингеерт 369.
Кемерон 236.
Кеммерлинг-Уаннес 332.
Кирххофф 51.
Кийес 125, 398, 422.
Кистяковский В. А. III, 339, 345.
Клапейрон 5, 116.
Клаузиус 2, 5, 6, 73, 80, 82, 116, 331.

Кокс (Сох) 502.
 Кольрауш 417, 423, 524.
 Коэн 268.
 Краус 439.
 Крейдер 404.
 Кулидж 396, 421.
 Курбатов В. Я. III.
 Курнаков Н. С. III, 188.

Л.

Ланге 64.
 Леблан 507.
 Левенхерц 251.
 Левенштейн 286.
 Ленгмюр 384.
 Ле-Шателье 17, 239, 296.
 Линде 48.
 Ловелес 149.
 Лоренц Р. 335, 350.
 Лоури 395.
 Льюис Д. 308, 342, 544, 579.

М.

Магнус 67.
 Мак-Иннес 59, 61, 583.
 Мак-Интош 349.
 Мак-Кой 527.
 Мак-Эмис 181.
 Малер 58.
 Маньянини 520.
 Маргулес 360.
 Мейер В. 2, 27, 285.
 Мэтьюз 62, 126.
 Млодзеевский Б. К. IV.
 Молес 183.
 Морган 3-2.
 Морзе 154.

Н.

Нернст 1, 2, 64, 66, 72, 169, 176, 304,
 308, 310, 316, 318, 319, 338, 463, 464,
 519, 523, 530.
 Нойес 421, 578.
 Ньютон 56.

О.

Оствальд 1, 2, 74, 111, 433, 468, 598.

П.

Песков Н. П. VI.
 Пинкхофф 502.
 Планк 2, 99, 308.
 Планте 515.
 Плато 124.
 Плотников В. А. 536.
 Погендорф 15, 58, 467.
 Прейнер 24.

Пржеборовский Я. VI.
 Пуассон 38, 340.
 Пфедфер 154.

Р.

Рабинович А. И. VI.
 Раковский А. В. VI, 380.
 Рауль 145.
 Ремзей 121, 341, 346.
 Ризенфельд 409.
 Ричардс 64, 403.
 Ричардсон 392.
 Робертс-Аустен 189.
 Розанов В. 367, 368.
 Роозебоом 111.
 Рудольфи 438.
 Румфорд 27.

С.

Сведберг 175.
 Смитс 22, 513.
 Стокс 348.

Т.

Тамман 131, 144, 421, 513.
 Тейлор 419, 609.
 Томсон В. 28, 73.
 Траубе 342.
 Траутон 337.
 Траутц 603.
 Тредвелль 502.

У.

Уошберн 407, 419.
 Уразов Г. Г. IV.

Ф.

Фан дер Ваальс 8, 9, 45, 111, 325.
 Фант Хофф 2, 67, 72, 150, 262, 264, 293,
 297, 298, 438.
 Фарaday 57, 400, 513.
 Флюгель 578.
 Фогель 124.
 Форбес 504.
 Фрейндлих 382, 385, 386.
 Фрумкин А. Н. VI.
 Фурье 169.

Х.

Хабер 286, 287, 294, 302.
 Харнед 571, 578.
 Хвольсон 2, IV.
 Хейзе 32.
 Хельмгольц 2, 28, 99, 101, 297, 301, 484.
 Хеннинг 33, 265.
 Хенри 179.
 Херцог Р. 530.

Хесс 54.
Хитторф 404.
Хольборн 33.
Хоскинс 393.
Хопфгартнер 406.
Хофмейстер 377.
Хувер 394.
Хюккель 572.

Ц.

Цедерберг 318.

Ш.

Шаппиус 13.
Шеель 32.
Шильдс 341, 346.
Шилов Н. А. 611.
Шишковский 378.
Шмидт (G. C.) 186, 371, 387, 513.
Шёмен 504.
Шрейнемакерс 236.

Штапенхорст 513.
Штерн 182.

Э.

Эдемс 164, 578.
Элиссон 517.
Эйкен 310.
Эйнштейн 174, 310, 530.
Эллингсон 59, 60.
Эйтфос 345.
Этен 266, 420, 421.
Эхольм 175.

Ю

Юнг 121.
Юнгнер 517.

Я.

Ян 406.

Указатель предметов.

А.

Абсорбция газов жидкостями 183.
 " света 609.
 Автоионизация 523.
 Адсорбент 391.
 Адсорбер 389.
 Адсорбция 380.
 " вытесняющая 391.
 " кажущаяся 388.
 " максимальная 387.
 " обменная 392.
 " отрицательная 387.
 " электролитов 391.
 Аккумуляторы 515.
 Активация 607.
 " излучением 609.
 Активированный уголь 389.
 Активность 68, 438, 538, 550.
 " электролитов 563.
 Актор 611.
 Акцептор 611.
 Аллотропия 138.
 Ампер 399.
 Ассоциация жидкостей 351.
 Анеотропы 364, 372.

Б.

Буферные смеси 441.
 Буферы кинетические 443.
 " статические 443.

В.

Вариантность 115.
 Вероятность 91.
 Взаимные пары солей 251.
 Вискозиметры 350.
 Внутреннее давление 336.
 Водяной эквивалент 57.
 Вольт 399.
 Второй закон 73, 291.
 Вязкость 347, 530.

Г.

Гальванокоррозия 475.
 Гетерогенные равновесия 288.
 Гидратация ионов 409, 584.

Гидролиз 452.

Гидролитическая константа 452.

Гипсометрический закон 157.

График Гиббса 215.

" Роозебоома 216.

" Фан'т Хоффа 67.

Д.

Двойной электрический слой 463.

Деградация энергии 85, 100.

Деполаризация 514.

Депрессия 559.

p, T—диаграмма 128.

p, v— " 135.

T, v— " 132.

Диаграмма Cd—Au 205.

" Co—Al 207.

" Mg—Ag 206.

" Ni—Mg 204.

" Ni—Sn 208.

" Bi—Sn—Pb 216.

" Mg—Sn—Pb 218.

" CaO—SiO₂ 210.

" CaO—SiO₂—Al₂O₃ 219.

" Na₂SO₄—MgSO₄ 209.

" CaCl₂—H₂O 212.

" MgCl₂—H₂O 212.

" MgSO₄—H₂O 213.

" NaCl—H₂O 211.

" MgSO₄—H₂O 213.

" NaCl—H₂O 211.

" Na₂CO₃—H₂O 212.

" Na₂SO₄—H₂O 211.

" NaCl—KCl—H₂O 225.

" KCl—MgCl₂—H₂O 222.

" MgSO₄—K₂SO₄—H₂O 224.

" NaCl—K₂SO₄—H₂O 256.

" NaCl—KCl—FeCl₂—H₂O 251.

" HCl—H₂O 213.

" HNO₃—H₂O 213.

" SO₃—H₂O 214.

" состояния 74.

Дин 4.

Дистектика 194.

Дифференциальная криоскопия 165.

Дифференциальный гальванометр 16.

Диффузия 169, 175.

Диффузионный слой 509.

Диффузия электролитов 171.

Диэлектрическая постоянная 519.

Е.

Емкость буфера 442.
 „ сосуда 418.

Ж.

Жидкости 324.

З.

Закон Бойля-Мариотта 5, 20, 21, 152.

- „ Гей-Люссака 5, 6, 152.
- „ гипсометрический 157.
- „ Джауля 29, 57, 464.
- „ действующих масс 272.
- „ Кольрауша 423.
- „ Леблана 507.
- „ Ома 16, 58, 399.
- „ охлаждения Ньютона 56, 195.
- „ разведения Оствальда 433.
- „ распределения 103, 552.
- „ Рауля 145, 155, 544.
- „ соединяющей прямой 226.
- „ термонейтральности 68.
- „ Фарадея 57, 400.
- „ Фика 169, 171.
- „ Хенри 179.
- „ Хесса 54.

И.

Идеальный газ 7.
 Изогидрия 443.
 Изотерма адсорбции 383.
 „ адсорбции для растворов 386.
 „ реакции 272, 300.
 Изохора реакции 293.
 Инвариантный пункт 227.
 Инверсионная температура 48.
 Индуктор 611.
 Инконгруэнтность 196.
 Интервал индифферентный 242.
 „ простого растворения 241.
 „ разложения 241.
 „ существования 241.
 Ионное равновесие 433.
 Ионный стренгс 578.
 Истинные молевые дроби 371.
 „ числа переноса 409.

К.

Калориметрия 55.
 Калориметр Ланге 64.
 „ ледяной 65.
 „ Мак-Иннеса 59.
 „ медный 66.
 „ Метьюза 62.
 „ Эллингсона 59.
 Калорифер 57.
 Каноническое фазовое пространство 106.
 Капиллярная активность 376.
 Капиллярное уравнение состояния 346.
 Капиллярный электрометр 468.

Катализ 610.

- „ гетерогенный 610.
- „ гомогенный 610.
- „ защищенный 611.
- „ отрицательный 614.
- „ положительный 610.
- „ смешанный 611.
- „ с подкладкой 612.
- „ тормозящий 615.

Кинетика 592.

Коактивация 611.

Конгруэнтный пункт 227.

- „ раствор 227.

Конденсированные системы 306.

Комплексии 95.

Композант 112.

Компонент 111.

Конечный пункт кристаллизации 227.

Константа капиллярная 340.

- „ Кистяковского 356.
- „ криоскопическая 161.
- „ равновесия 272, 294, 321, 465, 492, 586.
- „ химическая 316, 319
- „ электролитической диссоциации 434, 439.
- „ Эбтфоса 345, 354.

Кохезия 336.

Коэффициент активности 563.

- „ активности ионов 583.
- „ аттракции 8.
- „ вязкости 347.
- „ диссоциации 272, 426, 524.
- „ диффузии 170, 173, 174, 509.
- „ i 427.
- „ Кауффманна 348, 352.
- „ критический 335
- „ поверхностного натяжения 340.
- „ полезного действия 77.
- „ распределения 177.
- „ электропроводности температурный 529.
- „ элемента температурный 484

Кривые охлаждения 189.

„ равновесия 128.

Криогидрат 191.

Криоскопия 159, 163.

Критическая опалесценция 135.

Критический радиус 349.

Критическая точка 133.

Кулометры 57, 403.

- „ иодный 404.
- „ медный 403.
- „ серебряный 63, 404.

Кулон 399.

Л.

Линия ликвидуса 192.

- „ солидуса 192.

М.

Макросостояние 93.

Максимальная работа 36, 297, 539.

Манометры абсолютные 19.
 " Бурдона 23.
 " Гюйгенса 22.
 " дифференциальные 21.
 " Мак-Леода 20.
 " нулевые 23.
 " Прейнера 24.
 " Релея 22, 148.
 " Смитса 22.

Маностаты 25.

Метастабильность 139.

Метод Вегшейдера 601.

" изоляции 599.

" остатка Шрейнемакерса 236.

Микро состояние 93.

Модуль распределения 104.

Молевые дроби 359.

Молекулярная депрессия 161.

" поверхностная энергия 340.

" поверхностное натяжение 340.

" понижение упругости па-
 ра 147.

" сцепление 340.

Молярная депрессия 560.

Молярность 539.

Монотропия 140.

Н.

Напряжение разложения 507.

Непереходимые линии 372.

Непрерывность жидкого и газообразно-
 го состояния 135.

Нераздельно-кипящие смеси 364.

Несовместимые пары солей 252.

О.

Обратимость 75, 298.

Ом 399.

Осмотическое давление 153, 159, 160.

Основные типы изотерм 238.

Остаточный ток 509.

П.

Парагенезис солей 264.

Парциальные молярные величины 540.

Пассивирование 477.

Пассивность 513.

Первичный уголь 389.

Первый закон для идеальных газов 30.

" " " всех тел 29.

Перенапряжение 512.

Перенос ионов 404.

Периодические явления в электрохимии
 511.

Perpetuum mobile 74.

Perpetuum mobile III-го рода 308.

Плотность газа 285.

Поверхностная энергия 340.

Подвижность 404, 424.

Полимеризация 534.

Полиморфизм 137.

Политерма 238,

" прямоугольной диаграммы 222.

Поляризация анодная 507.

" катодная 507.

" концентрационная 508.

" химическая 511.

Пористость угля 396.

Порядок реакции 594, 597.

Потенциалы 463.

" нейтральный 494.

" нормальный 488.

" равновесия 493.

" сплавов 474.

" электролитический 466, 478.

Потенциометр 469.

Правило Гюльдберга и Гюи 333.

" Кистяковского 345, 353.

" Лешателье-Матиньона 339.

" Льюиса 579.

" Томсона 484.

" Траубе 377, 379.

" Траутона 337, 352.

" фаз 111, 114.

Предельный ток 510.

Преимущественные нормальные состоя-
 ния 550.

Приведенное уравнение 330.

Приведенные параметры 324.

Принцип Бертелло 72, 101.

" Лешателье 296.

" Фан'т Хоффа 150.

Произведение растворимости 456.

Промотеры 611.

Пространственное распределение 95.

Пространственные диаграммы 142.

Процесс 74.

" обратимый круговой 76.

" прямой 75.

" обратный 75.

" круговой 75.

Проекции клинографические 239.

" ортогональные 239.

Путь изотермической кристаллизации 227.

Р.

Работа 4.

" максимальная 36, 297, 539.

Растворимость 220, 267.

" газов 181.

" жидкостей 357.

Реометр 21.

Ряды лиотропные 377.

Ряд напряжения 473.

С.

Сила 4

Синтермия автоматическая 63.

Скрытый максимум 194.

Скрытые теплоты 120, 124.

Скрытая теплота реакции 301.

" теплота элемента 484.

Соединяющая линия 221.

Сольватация ионов 532.

Сольволиз 536.
 Сопрягающие линии 227.
 Сопряженные растворы 197.
 " реакции 611.
 Соответственные состояния 331.
 Средняя ионная активность 563.
 " продолжительность жизни 384.
 Сроство 72, 297, 465.
 Сталагмометр 342.
 Степень гидролиза 452.
 " диссоциации термодинамическая 563.
 " свободы 112.
 Сумма состояния 106

Т.

Твердые растворы 168, 179, 199, 201, 243.
 Температурный коэффициент электропроводности 415.
 Температурный коэффициент элемента 484.
 Теорема Нернста 304.
 Теория квант 107.
 " мезостроения органических соединений 436.
 Тепловой эффект 49, 72.
 " эффект адсорбции 398.
 Теплоемкость 2, 3, 109.
 Теплосодержание 539, 552, 588.
 Теплотворная способность 69.
 Теплоты горения 69.
 " ионизации 439.
 " нейтрализации 68.
 " образования 67.
 " растворения 50, 67.
 Термическая диаграмма равновесия 188.
 Термический анализ 187.
 Термодинамика 2.
 Термодинамическая вероятность 93, 95.
 Термодинамический потенциал 4, 99, 100, 113, 539.
 Термометры Бекмана 14.
 " газовые 12.
 " жидкостные 14.
 " сопротивления 15.
 Термопара 15.
 " дифференциальная 64.
 Термостаты 264.
 Термоэлементы 17.
 Тетрагенные соли 256.
 Титрование кондуктометрическое 459.
 " электрометрическое 496.
 Топливный элемент 480.
 Точка перехода 138.
 " превращения 241.
 Третий закон термодинамики 308.
 Тройной пункт 131.

У.

Удельная вязкость 347.
 " капиллярная активность 378.
 Удельное понижение упругости пара 145.
 " сцепление 340.
 " электропроводность 414.

Упругость пара 121, 145.
 " пара и кривизна поверхности 376
 Уравнение Дюэма-Маргулеса 362, 544.
 " изотермы 271.
 " Кирхгофа 51.
 " Клапейрона 5, 7, 8, 31.
 " Клаузиуса-Клапейрона 116, 129, 160, 311, 544.
 Уравнение состояния 5, 331.
 " Ван дер Ваальса 8, 46, 326, 556.
 " Хабера 302.
 " Хельмгольца 101, 301.

Ф.

Фаза 111.
 Фазовое пространство 94.
 Фактор ассоциации 353.
 " емкости 4.
 " интенсивности 4.
 Фигуративная точка 74.
 Физико-химический анализ 18.
 Флюидность 330.
 Формула адиабатического процесса 38, 39.
 " Больцмана 93.
 " II-го закона 84.
 " Гиббса 113.
 " зависимости теплоемкости от температуры 3.
 Формула изобарного процесса 43.
 " изотермического процесса 35.
 " изохорного процесса 42.
 " Клапейрона 152.
 " Клаузиуса 5.
 " Пуассона 38.
 " Рауля 146, 159.
 " Стирлинга 102.
 " Стокса 174, 348.
 " Ф. д. Ваальса 167.
 " Вант Хоффа 152.
 " Эйнштейна 174.
 Фракционированная перегонка 363.
 Фуговитность 538, 543.

Х.

Характеристические функции 98.
 Хилотропы 364.
 Химическое равновесие 271.
 " сроство 72, 297, 465.

Ц.

Цепи газовые 477.
 " жидкостные 480.
 " концентрационные 481, 554.
 " окислительно-восстановительные 487
 Цикл Карно 76, 82, 116.

Ч.

Числа переноса 406.
 Чистые жидкости 137.

Э.

Эбульометр 166.
 Эбульоскопическая константа 161.
 Эбульоскопия 159, 165.
 Эвтектика 191.
 Эвтектические времена 191, 192.
 Эвтектоидная точка 203.
 Эвтоника 221.
 Экзотермические реакции 49.
 Электрод водородный 472.
 " газовый 477.
 " хингидронный 472.
 " I-го рода 470.
 " II-го рода
 " III-го рода 471.
 " нормальные 471.
 Электролитическая упругость растворения 463.
 Электролиты нормальные 519.
 Электропроводность неводных растворов 530.
 Электропроводность предельная 524.
 " удельная 414.
 " эквивалентная 415.
 Электрохимический эквивалент 400.
 Электрохимия 399.

Элемент Вестона 17, 467.
 Элементарные области 384.
 Эмпирическая скала соответственных состояний 335.
 Энантиотропия 140.
 Эндотермические реакции 49.
 Энергия 4.
 " внутренняя 29.
 " термодинамически определенная 29.
 Энергия термодинамически неопределенная 29.
 " свободная 99, 108, 297, 539, 587.
 " связанная 100.
 Энтропия 4, 27, 84, 91, 291, 308.
 Эрг 4.
 Эскепинг 543.
 Эффект Джауля-Томсона 44.

Я.

Яд временный 613.
 " защитный 614.
 " каталитический 612.
 " перманентный 613.
 Ящик равновесия 298, 314.

